

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

001627509

WPI Acc No: 1976-61939X/197633

Insecticidal and fungicidal cyclohexadienone derivs. - e.g.
2,6-dibromo-4-methoxy-4-methyl-2,5,-cyclohexadiene (BE020876)

Patent Assignee: MAY & BAKER LTD (MAYB)

Number of Countries: 007 Number of Patents: 007

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week	
DE 2603864	A	19760805				197633	B
BE 838196	A	19760802				197634	
NL 7601034	A	19760805				197634	
BR 7600636	A	19760831				197644	
DK 7600419	A	19761004				197644	
JP 51105038	A	19760917				197644	
FR 2298950	A	19761001				197649	

Priority Applications (No Type Date): GB 754622 A 19750203

Abstract (Basic): DE 2603864 A

Insects and fungi are controlled by application of >=1 cyclohexadiene deriv. of formula (I) to a locus affected by insects or fungi: (where R1 is 1-6C alkyl; R2 is Cl, OH, 1-6C alkyl, 1-6C alkoxy or -OCOR3; R3 is 1-6C alkyl; and X1 and X2 are Cl or Br when R1 is 1-6C alkyl and R2 is Cl, OH, 1-6C alkoxy or -OCOR3, or X1 and X2 are both Cl or both Br when R1 and R2 are both 1-6C alkyl), e.g. 2,6-dibromo-4-methoxy-4-methyl-2,5-cyclohexadienone, together with diluents which are compatible with (I) and which are suitable for use in such compsns.

Derwent Class: C03; D22; E15; F06; P34

International Patent Class (Additional): A01N-009/24; A61L-013/00;

C07C-029/48; C07C-049/48; C07C-069/02

特許出願
番号 211313
4623/1975
イギリス



特許出願 (特許法第3条第1項による特許出願)
昭和51年6月2日

特許庁長官 片山石成

1. 発明の名称

シクロヘキサジエン誘導体

2. 特許請求の範囲に記載された発明の概要

16

3. 発明者

住所 イギリスロンドン、イー・ア・サウスウッド
フォード、グローブヒルユタ番

氏名 ブラン・ビーター・レフトウイク (外名)

4. 特許出願人

住所 イギリスエセ克斯州ダグナム (諸地なし)

名称 メイ・アンド・ペイカー・リミテッド

5. 代理人

代役者 ディー・エイ・パート

国籍 イギリス

6. 代理人

住所 東京都千代田区麹町3丁目2番地 (相互第一ビル)

電話 (261) 2022

氏名 (6256) 山下 雅

⑩ 日本国特許庁

公開特許公報

⑪ 特開昭 51-105038

⑬ 公開日 昭51. (1976) 8. 17

⑫ 特願昭 51-10231

⑭ 出願日 昭51. (1976) 2. 2

審査請求 未請求 (全41頁)

序内整理番号 6667 49

7118 43 6516 49

6977 49

6667 49

⑮ 日本分類

16 C05Z

30 F35I

30 F92Z

30 F91

30 F8

⑯ Int.CI:

C07C 49/48

A01N 7/04

A01N 9/00

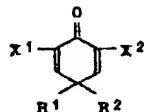
A01N 17/00

明細書

1. 発明の名称 シクロヘキサジエン誘導体

2. 特許請求の範囲

1. 殺虫作用または殺菌作用上有効な量の一般式



〔式中R¹は1～6個の炭素原子を含有する直鎖状または分枝鎖状のアルキル基を表わし、R²は塩素原子、水酸基、1～6個の炭素原子を含有する直鎖状または分枝鎖状のアルキル基、1～6個の炭素原子を含有する直鎖状または分枝鎖状のアルキル基またはアルカノイルオキシ基-R⁵OCOR⁶ (ここでR⁵は1～6個の炭素原子を含有する直鎖状または分枝鎖状のアルキル基を表わす)を表わし、X¹およびX²は同じであるかまたは異なるつており、各々はR¹が1～6個の炭素原子を含有する直鎖状ま

たは分枝鎖状のアルキル基を表わししてR²が塩素原子、水酸基、前述の定義を有するアルコキシ基またはアルカノイルオキシ基を表わす場合には塩素原子または奥素原子を表わすかまたはX¹およびX²は同じであり、各々はR¹およびR²が各々1～6個の炭素原子を含有する直鎖状または分枝鎖状のアルキル基を表わす場合には塩素原子または奥素原子を表わす)で表わされるシクロヘキサジエン誘導体の少なくとも1種を昆蟲または菌類の蔓延する場所に適用することからなる昆蟲および菌類の抑制方法。

2. 上記1に記載の一般式で表わされるシクロヘキサジエン誘導体が式中R²が塩素原子を表わす化合物以外のものである上記1による昆蟲の抑制法。

3. 用いられるシクロヘキサジエン誘導体が上記1に記載の一般式においてX¹およびX²が同一で各々が塩素原子または奥素原子を表わし、R¹がメチル基、エチル基、プロピル基または

イソプロピル基を表わしそしてR²が塩素原子、水酸基、メチル基、メトキシ基、ブトキシ基、イソブトキシ基、アセトキシ基またはヘキサノイルオキシ基を表わす化合物である上記1による昆虫の抑制方法。

4. 使用されるシクロヘキサジエン誘導体が2,6-ジプロモ-4,4-ジメチルシクロヘキサ-2,3-ジエノン、4-アセトキシ-2,6-ジプロモ-4-メチルシクロヘキサ-2,3-ジエノン、2,6-ジプロモ-4-エチル-4-ヒドロキシシクロヘキサ-2,3-ジエノン、2,6-ジクロロ-4-ヘキサノイルオキシ-4-メチルシクロヘキサ-2,3-ジエノン、2,6-ジプロモ-4-ヒドロキシ-4-メチルシクロヘキサ-2,3-ジエノン、2,6-ジクロロ-4-エチル-4-ヒドロキシシクロヘキサ-2,3-ジエノン、2,6-ジプロモ-4-ヒドロキシ-4-ブロピルシクロヘキサ-2,3-ジエノン、2,4,6-トリクロロ-4-イソプロピルシクロヘキサ-2,3-ジ

エノン、2,6-ジプロモ-4-メトキシ-4-ブロピルシクロヘキサ-2,3-ジエノン、4-ブトキシ-2,6-ジクロロ-4-メチルシクロヘキサ-2,3-ジエノン、2,6-ジクロロ-4-イソブトキシ-4-メチルシクロヘキサ-2,3-ジエノンおよび2,6-ジプロモ-4-エチル-4-メトキシシクロヘキサ-2,3-ジエノンのうちの少くとも1つである上記1による昆虫の抑制方法。

5. 昆虫が鞘翅目類(Coleoptera)、双翅目類(Diptera)、鱗翅目類(Lepidoptera)および半翅目類(Hemiptera)のうちの少くとも1種である上記1～4のいずれかによる方法。

6. 昆虫がハムシ類(Diabrotica spp.)、ゾウムシ類(Anthonomus spp.)、コクソウ類(Sitophilus spp.)、蚊類(Anopheles spp.)、アedes種(Aedes spp.)、タレツクス類(Culex spp.)、果実バエ類(Deratitidis spp.)、果実ウジ(Ragioletis spp.)、ハエ類(Hylemyia spp.)、ヤガ類(Heliothis spp.)、スピドブテ

ラ種(Spodoptera spp.)、アワノメイガ類(Ostrinia spp.)、モンシロチョウ類(Pieris spp.)、マツノキハバチ類(Laphygma spp.)、タマナヤガ類(Agrotis spp.)、スバルゴチス種(Sparganothis spp.)、トルトリツクス種(Tortrix spp.)、ブルテラ種(Plutella spp.)エネオラミア種(Aeneolamia spp.)およびホシカメムシ類(Dysdercus spp.)のうちの少くとも1種である上記1～5のいずれかによる方法。

7. 昆虫がコクソウ(Sitophilus oryzae)、ムスカ・オータムナリス(Musca autumnalis)、イエバエ(Musca domestica)、ヘリオテス・ビレセンス(Heliothis virescens)、スピドブテラ・リトラリス(Spodoptera littoralis)、スピドブテラ・エリダニア(Spodoptera eridania)、マメストラ・コンフィギュラタ(Mamestra configurata)、タマナキシウワバガ(Trichoplusia ni)、マツノキハバチ類(Diprion pini)、ヒメハマキガ類(Cydia pomonella)

lla)、コナガ類(例えはPlutella xylostella)およびホップイボアブランシ(Phorodon humuli)のうちの少くとも1種である上記1～6のいずれかによる方法。

8. 使用されるシクロヘキサジエン誘導体が上記1に記載の一般式においてR¹およびR²が同一で各々が塩素原子または臭素原子を表わし、R¹がメチル基またはエチル基を表わしそしてR²が1～6個の炭素原子を含有する直鎖状または分枝鎖状のアルコキシ基またはアルカノイルオキシ基-OCOR³(ここでR³は上記1における定義を有する)を表わす化合物である上記1による菌類の抑制方法。

9. 式中R²がメトキシ基またはアセトキシ基またはブロピオニルオキシ基を表わす上記8による方法。

10. 使用されるシクロヘキサジエン誘導体が2,6-ジプロモ-4-メトキシ-4-メチルシクロヘキサ-2,3-ジエノン、2,6-ジプロモ-4-メチル-4-ブロピオニルオキシ

シクロヘキサ - 2,5 - ジエノンおよび 4 - アセトキシ - 2,6 - ジブロモ - 4 - エチルシクロヘキサ - 2,5 - ジエノンのうちの少くとも 1つである上記 1, 8 または 9 による菌類の抑制方法。

11. 菌類がアルテルナリア菌類 (Alternaria spp.)、灰色カビ病菌類 (Botrytis spp.)、いね科兼枯病菌類 (Helminthosporium spp.)、フサリウム病菌類 (Fusarium spp.)、黒紋病菌類 (Mycosphaerella spp.)、ベヒ病菌、藻類 (Phycomycetes)、サビ病菌、なまぐさ黒斑病菌 (Tilletia caries)、ムギ黒黴病菌 (Ustilago spp.)、立枯病菌 (Rhizoctonia spp.) および菌核病菌類 (Sclerotinia spp.) のうちの少くとも 1 種である上記 1, 8 または 9 による菌類の抑制方法。

12. 菌類がエリシフェ種 (Erysiphe spp.)、ボドスフェラ種 (Podosphaera spp.)、フィトツツラ種 (Phytophthora spp.)、ウロミセス種 (Uromyces spp.) およびブツシニア種 (Puc-

特開昭51-105038 (3)
cinia spp.) のうちの少くとも 1 種である上記 1, 8 による方法。

13. 菌類がナス科夏疫病菌 (Alternaria solani)、灰色かび病菌 (Botrytis cinerea)、イネ科兼枯病菌 (Helminthosporium avenae)、フザリウム・サムブシヌム (Fusarium sambucinum)、エンドウ褐紋病菌 (Mycosphaerella pinodes)、ムギうどんと病菌 (Erysiphe Graminis)、果樹うどんと病菌 (Podosphaera leucotricha)、ナス科疫病菌 (Phytophthora infestans) およびイングンさび病菌 (Uromyces appendiculatus) のうちの 1 種である上記 1, 8 による方法。

14. シクロヘキサジエン誘導体が上記 1 に記載の一般式 (式中 R^1 、 R^2 、 X^1 および X^2 は上記 1 における定義を有する) で表わされるシクロヘキサジエン誘導体をこのシクロヘキサジエン誘導体の少くとも 1 種と混和してできしかも組成物で使用するに適當な 1 種またはそれ以上の殺駆剤と一緒に含有する昆蟲および菌

類の抑制に使用するのに適當な組成物の形態で昆蟲または菌類の蔓延している場所に適用される上記 1 ～ 13 のいずれかによる方法。

15. シクロヘキサジエン誘導体が生長農作物、野菜製品、家庭用品、材木、農場および家庭内の動物および人に害を与える昆蟲および菌類の活性段階を抑制するために適用される上記 1 ～ 14 の各項のいずれかによる方法。

16. シクロヘキサジエン誘導体がトウモロコシ、タバコ、棉花またはそ菜類の農作物にヘリオチス種 (Heliothis spp.)、スピドオプテラ種 (Spodoptera spp.)、マメストラコンフィギュラタ (Mamestra configurata)、コアオヨトウ蛾 (Laphygma spp.) およびタマナヤガ蛾 (Agrotis spp.) を抑制するために適用される上記 1 ～ 7、14 および 15 のいずれかによる方法。

17. シクロヘキサジエン誘導体が野菜製品または家庭用品に甲虫、ゾウムシおよび蛾を抑制するため適用される上記 1 ～ 7、14 および

15 のいずれかによる方法。

18. 貯蔵品が穀物である上記 1, 7 による方法。

19. 家庭用品が穀物である上記 1, 7 による方法。

20. 穀物がカーベットである上記 1, 7 による方法。

21. シクロヘキサジエン誘導体が畑の農作物または野菜に草食の甲虫およびゾウムシの幼虫および成虫の段階を抑制するために適用される上記 1 ～ 7、14 および 15 のいずれかによる方法。

22. 畑の農作物がトウモロコシ、油、米または馬鈴薯である上記 2, 1 による方法。

23. 蔬菜が豆類またはキュウウリである上記 2, 1 による方法。

24. シクロヘキサジエン誘導体が棉花、甘藷または果樹に吸汁昆蟲抑制のために適用される上記 1 ～ 7、14 および 15 のいずれかによる方法。

25. 吸汁昆蟲が 1 種またはそれ以上のアブラ虫、ハジラミ、植物半翅虫類および吸汁害虫であ

る上記24による方法。

36. シクロヘキサジエン誘導体が果樹および林樹にハバチ、ガおよびハエを抑制するために適用される上記1~7、14および15のいずれかによる方法。

37. シクロヘキサジエン誘導体が畑の農作物にハエの抑制のために適用される上記1~7、14および15のいずれかによる方法。

38. 畑の農作物がピート、トウジシャ類または茶類である上記24による方法。

39. シクロヘキサジエン誘導体が木材または木材製品に甲虫による攻撃を防ぐために適用される上記1~7、14および15のいずれかによる方法。

40. シクロヘキサジエン誘導体が種子処理剤としての適用により種子に生じた菌による難寄および株腐れを抑制するために適用される上記1および8~15のいずれかによる方法。

41. シクロヘキサジエン誘導体が菌による種子に生じた病および難寄の株腐れを抑制するため記1および8~15のいずれかによる方法。

42. シクロヘキサジエン誘導体が馬鈴薯の疫病を抑制するために適用される上記1、8、9、10および12~15のいずれかによる方法。

43. シクロヘキサジエン誘導体が農作物の葉面病感染を抑制するために適用される上記1および8~15のいずれかによる方法。

44. 農園作物がココアまたはバームヤシである上記33による方法。

45. シクロヘキサジエン誘導体がベンケイソウ属植物、軟肉果実またはブドウの灰色カビおよび貯蔵腐敗病を抑制するために適用される上記1および8~11および13~15のいずれかによる方法。

46. 核果類果実がセイヨウスモモ、アンズまたはモモでありそして軟肉果実がイチゴ、キイチゴ、黒スグリまたは赤スグリである上記40による方法。

47. シクロヘキサジエン誘導体が葉へのスプレー、粉末、顆粒または泡として生長農作物に適用される上記34による方法。

32. 菌が/種またはそれ以上のカラスムギ葉枯病菌 (*Helminthosporium avenae*)、ムギなまぐさ黒穂病菌 (*Tilletia caries*)、ムギ堅黑穂病菌 (*Ustilago spp.*)、立枯病菌 (*Rhizoctonia spp.*) およびフザリウム病菌 (*Fusarium spp.*) である上記30または31項による方法。

33. シクロヘキサジエン誘導体が穀物、リンゴ、ナシ、キウイフルーツおよび被食用植物のベニ病を抑制するために適用される上記1および8~15のいずれかによる方法。

34. 被食用植物がバラである上記33による方法。

35. シクロヘキサジエン誘導体が穀物の葉サビ病を抑制するために適用される上記1および8~12、14および15のいずれかによる方法。

36. シクロヘキサジエン誘導体がトマトの夏疫病または疫病を抑制するために適用される上

適用される上記15による方法。

43. シクロヘキサジエン誘導体が液体ドレンチ、粉末、顆粒、濕紙または泡として土壤または根への処置のために適用される上記15による方法。

44. シクロヘキサジエン誘導体が液体スラリーおよび粉末により種子ドレッシングとして適用される上記15による方法。

45. シクロヘキサジエン誘導体がスプレー、噴射、浸漬、シャワー浸漬、自己一処理法、上に注ぐ方法または粉末または紙で包むことにより農場あるいは家庭内にいる動物に塗布される上記15による方法。

46. 自己一処理法が粉末袋、粉末浴、バッターバーまたは液槽リットルである上記15による方法。

47. シクロヘキサジエン誘導体がスプレー、粉末または濕紙として貯蔵製品または家庭用品に適用される上記15による方法。

48. シクロヘキサジエン誘導体がスプレー、粉

殺虫作用組成物。

49. 葉延個所が住居、動物小屋、肥料堆積または水である上記ノタによる方法。

50. シクロヘキサジエン誘導体が上記2、3または4に記載の化合物でありそしてそれが鱗翅目類抑制のために使用される上記ノタによる方法。

51. 鳳蝶目類害虫がヤガ蛾 (*Heliothis virescens*) である上記ノロによる方法。

52. シクロヘキサジエン誘導体がスプレー、粉末または泡として宿主植物の葉に適用される上記ノタまたはノ1による方法。

53. 有効成分として上記ノに記載の一般式(式中 R¹、R²、X¹および X²は上記ノにかける定義を有する)で表わされるシクロヘキサジエン誘導体の少くとも1種をこれと混和することができしかも組成物中に使用するに適したノ種またはそれ以上の希釈剤と一緒に含有する

54. 有効成分として上記ノに記載の一般式(式中 R¹、X¹および X²は上記ノにかける定義を有する)で表わされるシクロヘキサジエン誘導体または上記4に記載のシクロヘキサジエン誘導体の少くとも1種を含有する上記ノタによる殺虫作用組成物。

55. 有効成分として上記ノに記載の一般式(式中 R¹、R²、X¹および X²は上記ノにかける定義を有する)で表わされるシクロヘキサジエン誘導体の少くとも1種を含有する上記ノタによる殺虫作用組成物。

56. 上記ノに記載の一般式において R¹、R²、X¹および X²は上記ノにかける定義を有するがた

だし(1)X¹および X²は同一で各々が塩素原子または臭素原子を表わしそして R²が水酸基またはアセトキシ基を表わす場合には R¹はメチル基以外であるかまたは(2)R¹および X²が各々臭素原子を表わしそして R²がメチル基を表わす場合には R¹はメチル基以外であるかまたは(3)X¹、X²および R²が各々塩素原子を表わす場合には R¹は第3級ブチル基以外であるシクロヘキサジエン誘導体。

57. 式中 R²が水酸基、1～6個の炭素原子を有する直鎖状または分枝鎖状のアルキル基、1～6個の炭素原子を有する直鎖状または分枝鎖状のアルコキシ基またはアルカノイルオキシ基 -OOR³ (式中 R³は1～6個の炭素原子を有する直鎖状または分枝鎖状のアルキル基を表わす)を表わす上記ノタによるシクロヘキサジエン誘導体。

58. 式中 R¹がメチル基を表わす上記ノタまたはノフによるシクロヘキサジエン誘導体。

59. 式中 X¹および X²が同一で各々が臭素原子

または塩素原子を表わし、R¹がメチル基を表わしそして R²が上記ノにかける定義を有する上記ノタによるシクロヘキサジエン誘導体。

60. 式中 X¹および X²は同一で、各々が塩素原子または臭素原子を表わし、R¹がメチル基、エチル基、プロピル基またはイソプロピル基を表わしそして R²が塩素原子、水酸基、メチル基、メトキシ基、ブトキシ基、イソブトキシ基、アセトキシ基またはヘキサノイルオキシ基を表わすがただし(1)X¹および X²が同一で、各々が塩素原子または臭素原子を表わしそして R²が水酸基を表わす場合には R¹はメチル基以外であるかまたは(2)X¹および X²の各々が臭素原子を表わしそして R²がメチル基を表わす場合には R¹はメチル基以外である上記ノタによるシクロヘキサジエン誘導体。

61. 式中 X¹および X²が同一で各々が塩素原子または臭素原子を表わし、R¹がメチル基またはエチル基を表わしそして R²が1～6個の炭素原子を有する直鎖状または分枝鎖状のア

ルコキシ基またはアルカノイルオキシ基-000R³
(式中R³は1～6個の炭素原子を含有する直
鎖状または分枝鎖状のアルキル基を表わす)
を表わす上記56によるシクロヘキサジエン
誘導体。

62 R²がメトキシ基またはアセトキシ基または
プロピオニルオキシ基を表わす上記61によ
るシクロヘキサジエン誘導体。

63 2,6-ジプロモ-4-エチル-4-ヒドロ
キシシクロヘキサ-2,5-ジエノン。

64 2,6-ジクロロ-4-ヘキサノイルオキシ
-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン。

65 2,6-ジクロロ-4-エチル-4-ヒドロ
キシシクロヘキサ-2,5-ジエノン。

66 2,6-ジプロモ-4-ヒドロキシ-4-ブ
ロビルシクロヘキサ-2,5-ジエノン。

67 2,4,6-トリクロロ-4-イソプロビルシ
クロヘキサ-2,5-ジエノン。

68 2,6-ジプロモ-4-メトキシ-4-ブロ
ビルシクロヘキサ-2,5-ジエノン。

69 4-ブトキシ-2,6-ジクロロ-4-メチ
ルシクロヘキサ-2,5-ジエノン。

70 2,6-ジクロロ-4-イソブトキシ-4-メ
チルシクロヘキサ-2,5-ジエノン。

71 2,6-ジプロモ-4-エチル-4-メトキ
シシクロヘキサ-2,5-ジエノン。

72 2,6-ジプロモ-4-メトキシ-4-メチ
ルシクロヘキサ-2,5-ジエノン。

73 2,6-ジプロモ-4-メチル-4-プロピ
オニルオキシシクロヘキサ-2,5-ジエノン。

74 4-アセトキシ-2,6-ジプロモ-4-エ
チルシクロヘキサ-2,5-ジエノン。

75 2,6-ジクロロ-4,4-ジメチルシクロヘ
キサ-2,5-ジエノン、2,6-ジプロモ-4
-ブチリルオキシ-4-メチルシクロヘキサ
-2,5-ジエノン、2,6-ジプロモ-4-イ
ソブチリルオキシ-4-メチルシクロヘキサ
-2,5-ジエノン、2,6-ジプロモ-4-ヘ
キサノイルオキシ-4-メチルシクロヘキ
サ-2,5-ジエノン、2,4,6-トリクロロ-

4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン、
2,4,6-トリクロロ-4-ブロビルシクロヘ
キサ-2,5-ジエノン、2-ブロモ-4,6-
ジクロロ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-
ジエノン、2,4,6-トリクロロ-4-第2級
ブチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン、4-
ブチル-2,4,6-トリクロロシクロヘキサ-
2,5-ジエノン、2,6-ジプロモ-4-クロ
ロ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノ
ン、2,4,6-トリクロロ-4-エチルシクロ
ヘキサ-2,5-ジエノン、2,6-ジクロロ-
4-ヒドロキシ-4-メチルシクロヘキサ
-2,5-ジエノン、2-ブロモ-6-クロロ-
-4-ヒドロキシ-4-メチルシクロヘキサ
-2,5-ジエノン、2,6-ジプロモ-4-ヒ
ドロキシ-4-イソプロビルシクロヘキサ
-2,5-ジエノン、2,6-ジクロロ-4-ヒド
ロキシ-4-イソプロビルシクロヘキサ-2,5-
ジエノン、2,6-ジクロロ-4-ヒドロキ
シ-4-第3級ブチルシクロヘキサ-2,5-

ジエノン、2,6-ジプロモ-4-ヒドロキシ
-4-第2級ブチルシクロヘキサ-2,5-ジ
エノン、2,6-ジプロモ-4-ヒドロキシ-
4-第3級ブチルシクロヘキサ-2,5-ジエ
ノン、2,6-ジクロロ-4-ヒドロキシ-4
-第2級ブチルシクロヘキサ-2,5-ジエ
ノン、4-アセトキシ-2,6-ジクロロ-4-
エチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン、4-
アセトキシ-2,6-ジプロモ-4-ブロビル
シクロヘキサ-2,5-ジエノン、4-アセト
キシ-2,6-ジプロモ-4-イソプロビルシ
クロヘキサ-2,5-ジエノン、4-アセト
キシ-2,6-ジクロロ-4-イソプロビルシ
クロヘキサ-2,5-ジエノン、2,6-ジプロモ
-4-メチル-4-(3-メチルブタノイル
オキシ)シクロヘキサ-2,5-ジエノン、
2,6-ジプロモ-4-(2-エチルブタノイ
ルオキシ)-4-メチルシクロヘキサ-2,5-
ジエノン、2,6-ジプロモ-4-メチル-
(2-メチルブタノイルオキシ)-4-メチ

ルシクロヘキサ - 2,5 - ジエノン、2,6 - ジクロロ - 4 - エチル - 4 - (3 - メチルブタノイルオキシ)シクロヘキサ - 2,5 - ジエノン、2,6 - ジクロロ - 4 - メチル - 4 - ブロピオニルオキシシクロヘキサ - 2,5 - ジエノン、4 - ブチリルオキシ - 2,6 - ジクロロ - 4 - メチルシクロヘキサ - 2,5 - ジエノン、2,6 - ジクロロ - 4 - イソブチリルオキシ - 4 - メチルシクロヘキサ - 2,5 - ジエノン、2,6 - ジクロロ - 4 - メチル - 4 - ベンタノイルオキシシクロヘキサ - 2,5 - ジエノン、2,6 - ジクロロ - 4 - メチル - 4 - (3 - メチルブタノイルオキシ)シクロヘキサ - 2,5 - ジエノン、2,6 - ジクロロ - 4 - メチルシクロヘキサ - 2,5 - ジエノン、4 - メチルシクロヘキサ - 2,5 - ジエノン、2,6 - ジクロロ - 4 - メチル - 4 - (2 - エチルブタノイルオキシ) - 4 - メチルシクロヘキサ - 2,5 - ジエノン、2,6 - ジクロロ - 4 - (2 - エチルブタノイルオキシ) - 4 - メチルシクロヘキサ - 2,5 - ジエノン、2,6 - ジクロロ - 4 - メチル - 4 - (4 - メチルベンタノイルオキシ)シクロヘキサ - 2,5 - ジエノン、2,6

特開昭51-105038(7)
- ジブロモ-4-エチル-4-ブロビオニル
オキシシクロヘキサ-2,5-ジエノン、2,6-
- ジブロモ-4-ブチリルオキシ-4-エチル
シクロヘキサ-2,5-ジエノン、2,6-ジ
ブロモ-4-エチル-4-イソブチリルオキ
シシクロヘキサ-2,5-ジエノン、2,6-ジ
ブロモ-4-エチル-4-ヘキサノイルオキ
シシクロヘキサ-2,5-ジエノン、2,6-ジ
クロロ-4-エチル-4-ブロビオニルオキ
シシクロヘキサ-2,5-ジエノン、4-ブチ
リルオキシ-2,6-ジクロロ-4-エチルシ
クロヘキサ-2,5-ジエノン、2,6-ジクロ
ロ-4-エチル-4-イソブチリルオキシシ
クロヘキサ-2,5-ジエノン、2,6-ジクロ
ロ-4-エチル-4-ヘキサノイルシクロヘ
キサ-2,5-ジエノン、2,6-ジブロモ-4-
-ブロビオニルオキシ-4-ブロビルシクロ
ヘキサ-2,5-ジエノン、2,6-ジブロモ-4-
-ブチリルオキシ-4-ブロビルシクロヘ
キサ-2,5-ジエノン、2,6-ジブロモ-4-

- イソブチリルオキシ - ニ - プロピルシクロ
ヘキサ - 2,5 - ジエノン、 2,6 - ジブロモ -
4 - イソブロビル - 4 - プロピオニルオキシ
シクロヘキサ - 2,5 - ジエノン、 2,6 - ジブ
ロモ - ニ - プロピオニルオキシ - 4 - 第3級
ブチルシクロヘキサ - 2,5 - ジエノン、 2,6
- ジクロロ - ニ - プロピオニルオキシ - 4 -
第3級ブチルシクロヘキサ - 2,5 - ジエノン、
2,6 - ジブロモ - 4 - プロピオニルオキシ -
4 - 第2級ブチルシクロヘキサ - 2,5 - ジエ
ノン、 4 - アセトキシ - 2,6 - ジクロロ - 4
- プロピルシクロヘキサ - 2,5 - ジエノン、
2,6 - ジクロロ - 4 - イソブチリルオキシ -
4 - プロピルシクロヘキサ - 2,5 - ジエノン、
4 - アセトキシ - 2,6 - ジブロモ - 4 - 第3
級ブチルシクロヘキサ - 2,5 - ジエノン、 4
- アセトキシ - 2,6 - ジクロロ - 4 - 第3級
ブチルシクロヘキサ - 2,5 - ジエノン、 4 -
アセトキシ - 2,6 - ジブロモ - 4 - 第2級ブ
チルシクロヘキサ - 2,5 - ジエノン、 ニ - ア

セトキシ - 2 - プロモ - 6 - クロロ - 4 - メチルシクロヘキサ - 2,5 - ジエノン、2,6 - ジブロモ - 4 - プチリルオキシ - 4 - 第3級ブチルシクロヘキサ - 2,5 - ジエノン、4 - ブチリルオキシ - 2,6 - ジクロロ - 4 - 第3級ブチルシクロヘキサ - 2,5 - ジエノン、2,6 - ジブロモ - 4 - ブチリルオキシ - 4 - 第2級ブチルシクロヘキサ - 2,5 - ジエノン、2,6 - ジブロモ - 4 - イソブチリルオキシ - 4 - イソブロビルシクロヘキサ - 2,5 - ジエノン、2,6 - ジクロロ - 4 - イソブチリルオキシ - 4 - イソブロビルシクロヘキサ - 2,5 - ジエノン、2,6 - ジブロモ - 4 - イソブチリルオキシ - 4 - 第3級ブチルシクロヘキサ - 2,5 - ジエノン、2,6 - ジクロロ - 4 - イソブチリルオキシ - 4 - 第3級ブチルシクロヘキサ - 2,5 - ジエノン、2,6 - ジブロモ - 4 - イソブチリルオキシ - 4 - 第2級ブチルシクロヘキサ - 2,5 - ジエノン、2,6 - ジクロロ - 4 - (3 - メチルブチノイルオキシ)

-4-第3級ブチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン、2,6-ジブロモ-4-イソブロビル-4-メトキシシクロヘキサ-2,5-ジエノン、2,6-ジブロモ-4-メトキシ-4-第3級2-ブチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン、2,6-ジブロモ-4-メトキシ-4-第3級ブチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン、2,6-ジブロモ-4-ヘキシル-4-メトキシシクロヘキサ-2,5-ジエノン、2,6-ジクロロ-4-メトキシ-4-メチルジクロヘキサ-2,5-ジエノン、2,6-ジクロロ-4-エテル-メトキシシクロヘキサ-2,5-ジエノン、2,6-ジクロロ-4-イソブロビル-4-メトキシシクロヘキサ-2,5-ジエノン、2,6-ジクロロ-4-イソブロボキシ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン、2,6-ジクロロ-

メチル-4-第2級ブトキシシクロヘキサ-2,5-ジエノン、2-ブロモ-6-クロロ-4-エトキシ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノンおよび2,6-ジクロロ-4-ヘキシルオキシ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン。

76. 實質的に前述されているような上記ノに記載の一般式においてR¹、R²、X¹およびX²が上記56における定義を有するシクロヘキサジエン誘導体の製法。

77. 實質的に実施例9～29のいずれかに前述されているような上記ノに記載の一般式においてR¹、R²、X¹およびX²が上記56における定義を有するシクロヘキサジエン誘導体の製法。

78. 上記76または77に記載の方法により製造される際の上記56に記載のシクロヘキサジエン誘導体。

79. 特に実施例1～8に關して実質的に前述されているような上記53による殺虫虫および

殺菌作用組成物。

80. 0.001～9.5重量%のシクロヘキサジエン誘導体を含有する上記53、54、55または79による殺虫虫および殺菌作用組成物。

81. 生長調作用物および農作物のはえている場所に、局所的には動物、材木、貯蔵製品および家庭用品およびそれらの周辺に適用するための0.001～6.0重量%のシクロヘキサジエン誘導体を含有する上記53、54、55または79による殺虫虫および殺菌作用固体状または液体状組成物。

82. 0.01～1.0重量%のシクロヘキサジエン誘導体を含有する上記81による殺虫虫および殺菌作用組成物。

83. 少くとも1種の補助化合物を含有する上記53、54、55、79、80、81または82による殺虫虫および殺菌作用組成物。

84. 補助化合物が前述のような殺虫剤、非殺虫性相乘作用メチレンジオキシフェノール誘導体、殺菌剤、パチルス、スリンジエンシ

ス(Bacillus thuringiensis)または昆虫ウイルスの殺剤である上記53による殺虫虫および殺菌作用組成物。

85. シクロヘキサジエン誘導体がノヘクタール当たり1.0～2000グラムの割合で適用される上記ノによる方法。

86. シクロヘキサジエン誘導体が0.001～2.0重量%のシクロヘキサジエン誘導体を含有する組成物として適用される上記53による方法。

87. 組成物がスプレー形態である上記86による方法。

88. シクロヘキサジエン誘導体がノヘクタール当たり1.00～5000グラムの割合で適用される上記21、22または23による方法。

89. シクロヘキサジエン誘導体が0.01～2.0重量%のシクロヘキサジエン誘導体を含有する組成物として適用される上記53による方法。

90. 組成物が粉末またはスプレーの形態である上記54による方法。

91. シクロヘキサジエン誘導体がノヘタール当たり100~2000グラムの割合で適用される上記24または25による方法。

92. シクロヘキサジエン誘導体が0.01~50重量%のシクロヘキサジエン誘導体を含有する組成物として適用される上記21による方法。

93. 組成物がスプレー形態である上記22による方法。

94. 昆虫または巣虫を抑制するためのシクロヘキサジエン誘導体の用法を記した指示書の付された容器内に上記1に記載の一般式においてR¹、R²、X¹およびX²が上記1における定義を有する少くとも1種のシクロヘキサジエン誘導体を含有する製品。

95. 上記53、54、55および79~84の各項のいずれかに記載の殺虫作用組成物または殺巣作用組成物の少くとも1種を包含する上記24による製品。

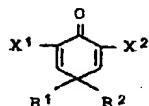
96. 組成物が液厚物である上記25による製品。

前記定義のとおりでありそしてR²が塩素原子、ヒドロキシ基、前記定義のアルコキシ基またはアルカノイルオキシ基を表わしている場合には同一または異なつてそれそれ塩素または臭素原子を表わしており、あるいはまたR¹およびR²がそれぞれ1~6個の炭素原子を含有する直鎖状または分枝鎖状アルキル基を表わしている場合にはX¹およびX²は同一であつてそれそれが塩素または臭素原子を表わしている]のシクロヘキサジエン誘導体が、特にIII Coleoptera (鞘翅目類) (甲虫およびゾウムシ類) [例えば Diabrotica spp. (ハムシ類)、Anthonomus spp. (ゾウムシ類) および Sitophilus spp. (コクゾク類) 例えは Sitophilus oryzae (ヨメコクゾク)]、Diptera (双翅目類) (蚊およびハエ) [例えは Anopheles spp.、Aedes spp. および Culex spp. (蚊)、Ceratitis spp. (ミバエ)、Bactrocera spp. (果実ウジ)、Hylemyia spp. (ハエ類)、Musca autumnalis および Musca domestica (イエバエ)]、

3.発明の詳細な説明

本発明はシクロヘキサジエン誘導体、それらを含有する組成物、およびそれらを昆虫およびカビを抑制するためのそれらの使用およびそれらの製造に関する。

研究および実験の結果、予期せざることに一般式



[式中R¹は1~6個の炭素原子を含有する直鎖状または分枝鎖状アルキル基(好ましくはメチル)を表わし、R²は塩素原子、ヒドロキシ基、1~6個の炭素原子を含有する直鎖状または分枝鎖状アルキル基(好ましくはメチル)、1~6個の炭素原子を含有する直鎖状または分枝鎖状アルコキシ基(好ましくはメトキシ)またはアルカノイルオキシ基-OCOR³ (式中R³は1~6個の炭素原子を含有する直鎖状または分枝鎖状アルキル基を表わしそしてX¹およびX²はR¹が

Lepidoptera (鱗翅目類) (チョウ、ハバチおよび蛾) [例えは Heliothis spp. (オウバコガ幼虫) 例えは Heliothis virescens]、Spodoptera spp. 例えは Spodoptera littoralis (ワタハガ幼虫) および Spodoptera eridania (サウザンアマイ幼虫)、Mamestra configurata (アワヨトウ)、Ostrinia spp. (アワノマイガ幼虫)、Trichoplusia ni (タマナキンウワバガ幼虫)、Pieris spp. (モンシロチョウ幼虫)、Laphygma spp. (アワヨトウの幼虫)、Agrotis spp. (ヤガ類)、Diprion pini (マツノキハバチ)、Spargothis spp. (グレイブベリーモス)、Cydia pomonella (シンクイガ)、Tortrix spp. (果樹ハマキガ) および Plutella spp. (コナガ類) 例えは Plutella xylostella] および Hemiptera (半翅目類) (ヨコバイ例えは Aeneolamia spp.、アブラムシ例えは Phorodon humili およびメクラカメムシ類例えは Dysdercus spp.) および(II) Alternaria spp. 例えは Alternaria solani (ナス科真菌類)、

Botrytis spp. (灰色カビ病菌) 例えは *Botrytis cinerea*, *Helminthosporium* spp. (いね科葉枯病菌類) 例えは *Helminthosporium avenae* (カラスマギ葉枯病菌)、*Fusarium* spp. (フサリウム菌類) 例えは *Fusarium sambucinum*, *Mycosphaerella* spp. (褐紋病菌類) 例えは *Mycosphaerella pinodes* (エンドウ褐紋病菌)、(うどんこ病菌類) 例えは *Erysiphe* spp. 例えは *Erysiphe graminis* (大麦うどんこ病菌) および *Podosphaera* spp. (果樹うどんこ病菌) 例えは *Podosphaera leucotricha* (リンゴうどんこ病菌)、*Phycomycetes* (藻菌類) 例えは *Phytophthora* spp. (疫病菌類) 例えは *Phytophthora infestans* (ナス科疫病菌)、さび病菌類例えは *Uromyces* spp. (豆科さび病菌) 例えは *Uromyces appendiculatus* (イングンさび病菌) および *Puccinia* spp. (ネギ類さび病菌)、*Tilletia caries* (なまぐさ黒穂病菌)、*Ustilago* spp. (ムギ堅黒穂病菌類)、*Rhizoctonia* spp. (立枯病菌) および

Sclerotinia spp. (菌核病菌類) に対して価値ある殺虫および殺カビ活性を有している。

一般式Iの化合物は動物および人の疾病を生成または媒介する昆虫種を含めて生育作物、保存生産物、機具、材木、畑および畠畜および人に有害な害虫およびカビの制御に使用することができる。

一般式Iの化合物は次の活点に特に価値がある。とうもろこし、たばこ、綿花およびあぶらな作物の *Heliothis* spp., *Spodoptera* spp., *Mamestra configurata*, *Laphygma* spp. (コアオヨトウ幼虫) および *Agrotis* spp. (タマナヤガ類) からの保護。保存生産物例えは穀粒および機具例えはカーベットおよびその他の繊維製品の甲虫、こくぞう虫および蛾からの保護、畑作物例えはとうもろこし、綿花、米または馬鈴薯および野菜例えは豆またはきりの幼虫および成虫段階の食植区甲虫類およびこくぞう虫からの保護、綿花、甘蔗および果樹の吸汁甲虫例えはアブラムシ、オオヨコバイ、メクラカメムシおよび吸汁害虫からの保護、果樹および森林樹

木のハバチ、蛾およびハエからの保護。畑作物例えはピート、ふだん草およびあぶらな作物のハエの攻撃からの保護、材木および木材製品の甲虫の攻撃からの保護。種子用ドレッシングとして通用することによる(更に詳しくは穀物のカビ性種子由来病害および根腐れ病例えは *Helminthosporium avenae* (いね科葉枯病菌類)、*Tilletia caries* (ムギなまぐさ黒穂病菌)、*Ustilago* spp. (ムギ堅黒穂病菌類)、*Rhizoctonia* spp. (立枯病菌) および *Fusarium* spp. (フサリウム菌類) の感染の制御、穀物、りんご、なし、きうりまたは観賞用植物例えはバラのうどんこ病菌の制御、穀物の無サビ病 (*Puccinia* spp.) の制御、トマトの初期腐れ病 (*Alternaria solani*) および後期腐れ病 (*Phytophthora infestans*) の制御、馬鈴薯の後期腐れ病 (疫病菌 *Phytophthora infestans*) の制御。果樹園作物例えはココアおよびバームヤシの病菌感染の制御、および種子作物例えはブラン、あんずおよび桃、軟肉果実例えは苺、

ラズベリー、黒すぐりおよび赤すぐりおよびぶどうの灰色カビ病 (*Botrytis* spp.) および菌核病 (*Sclerotinia* spp.) の制御。

一般式Iの化合物の適当な適用法としては、次のもののがあげられる。

生育作物には葉面スプレー、ダスト、粒粒およびフォームとして、液体ドレンチ、ダスト、噴粒、燃焼およびフォームによる土壤および根処理として、および液体スラリーおよびダストによる種子ドレッシングとして通用される。

動物にはスプレー、ジェット、浸漬、シャワー浸漬、自己処理例えはダストバッグ、散粉浴、バッグラバーおよび練習用リック、頭部注加、ダストおよび繊維形成によつて適用される。

保存生産物および機具にはスプレー、ダストおよび燃焼として適用されそして公衆衛生および動物保健使用においてはスプレー、ダスト、燃焼、繊 (フォク) および有害生物侵入場所例えは住居、畜舎、肥料堆積物および水田の毒餌として適用される。

当業者には明白であるように、一般式1に説明されている化合物は少なくとも1個の不齊中心を有しうる。この不齊中心はX¹とX²が同一ではなくまたR¹とR²も同一でない場合の一般式1の化合物においてはR¹およびR²の置換基を有する炭素原子上にある。更にその他の不齊中心はR¹およびR²中に生じうる。周知のようにこの不齊中心の存在は異性化を生じうる。本明細書において、殺虫剤および殺カビ剤としての一般式1の化合物の使用またはそれらを含有する組成物または一般式1の新規な化合物に対して言及されている場合には、そのような旨及は一般式1のそのようなすべての異性体およびそれらの混合物を包含すべく意図されていることを理解すべきである。

昆虫制御に対して本発明の好ましい化合物は、X¹およびX²が同一でありそしてそれぞれが塩基または臭素原子を表わし、R¹がメチル、エチル、プロピルまたはイソプロピル基を表わし、そしてR²が塩基原子、ヒドロキシ基、メチル基、

ジエノン、2,6-ジクロロ-4-イソブトキシ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノンおよび2,6-ジブロモ-4-エチル-4-メトキシシクロヘキサ-2,5-ジエノンである。そのような化合物は鱗翅目類害虫例えは *Heliothis virescens* の幼虫を例えばこの宿主植物の葉をスプレー、ダストまたはフォームで処理することによつて制御することにおいて特に効率的となるものである。

カビの制御に対して好ましい本発明の化合物は、X¹およびX²が同一であり、そしてそれぞれが塩基または臭素原子を表わし、R¹がメチルまたはエチル基を表わし、そしてR²が1~6個の炭素原子を含有する置換基または分枝置換アルコキシ基好ましくはメトキシ基または-O-COR³ (式中R³は前記定義のとおりである)のアルカノイルオキシ基好ましくはアセトキシまたはプロピオニルオキシ基を表わしている一般式1のシクロヘキサジエン誘導体であり、そして特に2,6-ジブロモ-4-メトキシ-4-メチルシ

メトキシ基、ブトキシ基、イソブトキシ基、アセトキシ基またはヘキサノイルオキシ基である一般式1のシクロヘキサジエン誘導体。そしてより肯定的には2,6-ジブロモ-4,4-ジメチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン、4-アセトキシ-2,6-ジブロモ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン、2,6-ジブロモ-4-ヘキサノイルオキシ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン、2,6-ジブロモ-4-ヒドロキシ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン、2,6-ジクロロ-4-エチル-4-ヒドロキシシクロヘキサ-2,5-ジエノン、2,6-ジブロモ-4-ヒドロキシ-4-ブロビルシクロヘキサ-2,5-ジエノン、2,4,6-トリクロロ-4-イソブロビルシクロヘキサ-2,5-ジエノン、2,6-ジブロモ-4-メトキシ-4-ブロビルシクロヘキサ-2,5-ジエノン、4-アセトキシ-2,6-ジブロモ-4-エチルシクロヘキサ-2,5-ジエノンである。

2,6-ジブロモ-4-ヒドロキシ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン、4-アセトキシ-2,6-ジブロモ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン、2,6-ジブロモ-4,4-ジメチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン、2,6-ジクロロ-4-ヒドロキシ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン、4-アセトキシ-2,6-ジクロロ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノンおよび2,4,6-トリクロロ-4-第三級ブチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン以外の、X¹、X²、R¹およびR²が本明細書定義のとおりである一般式1の化合物はこれまで文献に開示されていない新規な化合物である。

従つて、本発明はまた、その範囲内に新規なそして有用な化合物として一般式1のシクロヘ

キサジエン誘導体を包含しており、ことに X^1 、 X^2 、 R^1 および R^2 は前記定義のとおりであるがただし(II) X^1 および X^2 は同一であり且つそれぞれが塩素または臭素原子を表わしそして R^2 がヒドロキシ基またはアセトキシ基を表わしそして R^1 はメチル基以外であるもの、または(III) X^1 および X^2 がそれぞれ臭素原子を表わしそして R^2 がメチル基を表わし、 R^1 がメチル基以外のものであるか、または(IV) X^1 、 X^2 および R^2 がそれぞれ塩素原子を表わし、 R^1 は第三級ブチル基以外であるものとする。

一般式 I の代表的化合物に関して行なわれた殺虫および殺カビ活性の実験において次の結果が得られた。

次の試験化合物が使用された。

試験化合物

A = 2,6-ジブロモ-4,4-ジメチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン

B = 4-アセトキシ-2,6-ジブロモ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン

K = 4-ブチリルオキシ-2,6-ジクロロ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン

L = 2,6-ジブロモ-4-エチル-4-ヒドロキシシクロヘキサ-2,5-ジエノン

M = 4-アセトキシ-2,6-ジブロモ-4-エチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン

N = 2,6-ジクロロ-4-ヘキサノイルオキシ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン

O = 2,6-ジクロロ-4-メチル-4-(3-メチルブタノイルオキシ)-シクロヘキサ-2,5-ジエノン

P = 2,6-ジクロロ-4-メチル-4-(4-メチルペンタノイルオキシ)-シクロヘキサ-2,5-ジエノン

Q = 2,6-ジクロロ-4-メチル-4-ペンタノイルオキシシクロヘキサ-2,5-ジエノン

R = 2,6-ジブロモ-4-メトキシ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン

S = 2,6-ジブロモ-4-クロロ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン

C = 2,6-ジブロモ-4-メチル-4-ブロビオニルオキシシクロヘキサ-2,5-ジエノン

D = 2,6-ジクロロ-4,4-ジメチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン

E = 4-ブチリルオキシ-2,6-ジブロモ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン

F = 4-イソブチリルオキシ-2,6-ジブロモ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン

G = 2,6-ジクロロ-4-ヒドロキシ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン

H = 4-アセトキシ-2,6-ジクロロ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン

I = 2,6-ジクロロ-4-イソブチリルオキシ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン

J = 2,6-ジクロロ-4-メチル-4-ブロビオニルオキシシクロヘキサ-2,5-ジエノン

T = 2,6-ジブロモ-4-ヒドロキシ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン

U = 2,6-ジクロロ-4-エチル-4-ヒドロキシシクロヘキサ-2,5-ジエノン

V = 2,6-ジクロロ-4-ヘプタノイルオキシ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン

W = 2,6-ジブロモ-4-ヒドロキシ-4-ブロビルシクロヘキサ-2,5-ジエノン

X = 2,4,6-トリクロロ-4-イソブロビルシクロヘキサ-2,5-ジエノン

Y = 2,6-ジブロモ-4-メトキシ-4-ブロビルシクロヘキサ-2,5-ジエノン

Z = 2,4,6-トリクロロ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン

AA = 2-ブロモ-6-クロロ-4-メトキシ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン

BB = 4-ブトキシ-2,6-ジクロロ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン

CC = 2,6-ジクロロ-4-イソブトキシ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン

DD = 2-ブロモ-6-クロロ-4-ヒドロキシ
 -4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン
 EE = 2-ブロモ-6-クロロ-4-エトキシ-
 -4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン
 FF = 2,6-ジブロモ-4-エチル-4-メトキ
 シシクロヘキサ-2,5-ジエノン

(A) 敗虫活性

試験 1

カブラの葉の円板（直径 6 mm）をプラスチックシャーレ（直径 9 mm）中の 2 分離天中におきそして各円板にケイル植物上で育てた 10 匹の *Plutella xylostella* の第二令の幼虫を感染させた。

試験化合物を少量の純アセトンに溶解させ。そして次いで 50% v/v 水性アセトンで希釈して 0.2%、0.1% および 0.05% v/v の試験化合物を含有する溶液を製造した。次いでこれら溶液を 1 エーカー当り 60 ガロンのスプレー液（1 ヘクタール当り約 660 L のスプレー液）の適用に相当する沈着物を与えるように目盛りづ

けされたポットータワー（Potter Tower）を使用して感染させたカブラの葉円板に適用した。各実験処理は 4 個の同様の円板よりなつていた。感染させた対照円板は 50% v/v 水性アセトンのみで処理した。

防虫シールを有しそして約 25°C に保持されている通気性アルミニウム容器でシャーレをおおつた。

48 時間および 16 日後、生存幼虫と死滅幼虫を数えそして死亡率を計算そして必要に応じて補正をして Abbotts 処方を使用した対照と比較した。

得られた結果は次の表 1 に記されている。

表 1

試験化合物	適用溶液の濃度%	幼虫死亡率% (48時間後)	幼虫死亡率% (16日後)
A	0.1 0.05	75 60	100 98
B	0.2 0.1	85 48	98 65
N	0.1 0.05	38 8	80 46

試験化合物	適用溶液の濃度%	幼虫死亡率% (48時間後)	幼虫死亡率% (16日後)
U	0.2 0.1	88 55	100 95
V	0.1 0.05	65 53	95 99
X	0.1 0.05	90 35	80 61
Y	0.1 0.05	70 48	100 98
AA	0.1	85	100
BB	0.1	100	100
CC	0.1	95	100
DD	0.1	85	98
EE	0.1	93	100
FF	0.05	53	89

試験 2

ひきわり小麥および全粒粉をそれぞれアセトン中の試験化合物 A の溶液で処理して 1000 ppm (重量基準) の最終濃度を生成させた。次いで空気流れの中でこのひきわり小麥または全粒粉をアセトン臭がもはや検出されなくなるま

で攪拌することによってこのアセトンを除去した。この一部を次いでさらにそれぞれひきわり小麥または全粒粉で希釈して 500 ppm の試験化合物 A 濃度とした。

処理全粒粉のある容量 (約 8 ml) を次いでガラス管 (直径 2.8 mm、長さ 70 mm) 中に入れ、次いで同一濃度の試験化合物 A を含有する処理したひきわり小麥を入れた。全粒粉とひきわり小麥とが未処理かまたはアセトンのみで処理したものである対照管を調製した。各濃度の試験化合物について 4 本の管を使用した。

すべての管を 10 匹の成虫の *Sitophilus oryzae* (コメコクソウ) で感染させ、そして次いで通気性の栓をした。次いでこれらの管を 26°C の高湿度のインキュベーター中に保持した。生存および死亡した成虫コクソウムシの評価は第 5 日および 6 週後に行なわれた。

得られた結果は次の表 2 に記載されている。

表 II

4本の向様の管中の成虫
コクゾウムシの和

試験化合物Aの濃度(ppm)	5日後の死亡数	6週間後の死亡数*	6週間後の生存数
1000	3	42	0
500	0	41	3
(アセトンのみで 処理した対照)	0	3	296
(未処理対照)	0	3	278

*これらの数字は、生存コクゾウムシが死亡コクゾウムシを喰する傾向によつて影響をうけることを認めるべきである。

これらの結果は試験化合物Aの1000 ppm濃度における侵食生物の完全な殺虫性および試験化合物Aの500 ppm濃度におけるほとんど完全な侵食生物殺虫性を示す。

試験 3

0.2%および0.1% w/vの試験化合物Aを含有する水性アセトン溶液を前記試験1に記載のようにして製造しそしてタバコ葉の円板上にス

ガラス棒を使用して1-2週間のカビ培養物の寒天プレートを滅菌蒸留水でこすりとることによつて、*Alternaria solani* (As)、*Botrytis cinerea* (Bc)、*Fusarium sambucinum* (Fs) および *Mycosphaerella pinodes* (Mp) の胞子懸濁液を製造した。この培養物を次いでモスリン布を通して伊過しそしてこの胞子含有液を接種に使用した。

2週間液体培養物を水に浸して微細懸濁液を生成させることによつて、*Helminthosporium avenae* (Ha) の接種液を固体から製造した。

試験化合物(0.025g)を「テフロン」ブルックを使用して沸騰管中で滅菌蒸留水(滅菌蒸留水中約1.0 mlの0.1%「テキソフォアFX/70」含有)で粉碎した。得られた懸濁液を滅菌蒸留水で5.0 mlとして500 ppmの試験化合物の最終濃度を生成させた。この懸濁液の一部から滅菌蒸留水でこれを順次希釈することによつて100 ppmおよび20 ppmの試験化合物含有懸濁液が製造された。

ブレーした。

Heliothis virescens の幼虫を処理タバコ葉円板上で飼育しそしてこれらの円板を処理第2日目から無処理タバコ葉の円板で補充した。全部で54匹の幼虫を各処理に對して割当てた。最初1容器当たりに9匹の幼虫を入れそして設け、それらの成長につれて各容器当たり3匹の幼虫を入れた。

処理第4日目に、生存している幼虫を無処理の人工栄養に移しそして標準的実験室条件に保つた。試験第7日目に死亡数を記録しそして生存するものを蛹化させた。脱皮および蛹化における異常もまた記録された。

得られた結果は次の表IIIに記載されている。

表 III

試験化合物	適用溶液の濃度%	死亡率% (第7日)
A	0.2	80
	0.1	80

(II) 菌カビ活性

試験 4

約50°Cの溶融馬鈴薯デキストロース寒天4.0 mlを含有する試験管を0.5 mlの500 ppmの試験化合物の懸濁液および滅菌注射筒からのカビ接種液0.5 mlで処理して、50 ppmの試験化合物最終濃度を生成させた。10 ppmおよび2 ppmの試験化合物を含有する管は、同様にして100 ppmおよび20 ppmの試験化合物含有懸濁液から製造された。これら各試験化合物濃度に對して2個の向様な管に各カビ種を接種した。無処理対照もまた各カビ種で接種した。

次いで管中の溶融媒体を加熱(斜面)状態としそして寒天を固化せしめた。次いでこの管を25°Cで3日間(*Alternaria solani*、*Botrytis cinerea*、*Fusarium sambucinum* および *Mycosphaerella pinodes*)または3日間(*Helminthosporium avenae*)培養した。

次いで各カビ種に對する各試験化合物のカビ生長の約制阻害を与える最小有効濃度(MEC)を決定した。

試験 5

大麦植物を 2 インチ直径の「ウエールハイド」ポット中で、Levington ポット用混合物中で生長させた。1 個のポット当たり 10 本の植物を存在させ、そして第一葉が完全に生長しそして第二葉が高さ 1 ～ 3 インチの間である生長段階において試験化合物でこれらをスプレーした。

試験化合物 (0.06%) を蒸留水 (0.025% の「テキソフォア FX/70」含有) 中で「テフロン」プロックを使用して粉砕し、そして蒸留水で 100 mL 希釈して 0.06% w/v の試験化合物含有懸濁液を生成させた。これから蒸留水で順次希釈することによって 0.02% および 0.006% w/v の試験化合物含有懸濁液を製造した。各処理当たり 4 個のポットをコーンジェットを使用して回転ターンテーブル上で (ターンテーブルから約 20 cm の垂直高さ、およびターンテーブルの中心から 25 cm の水平距離) 1 回スプレーした。ターンテーブル 3 回転は流れ出しなしに 4.8 mL/cm² の沈着物を植物上に与えた。スプレー後、この植物を風乾させ、無差別処理として次い

でスプレーした。5 ポンド / 平方インチの圧力で葉 / 枝当たり 1 mL の試験化合物懸濁液が適用された。対照の葉を 0.025% の「テキソフォア FX/70」のみの水性溶液でスプレーした。

スプレー沈着物が乾燥した時点で葉の気孔側表面に *Phytophthora infestans* の遊走子と孢子嚢の懸濁液 (約 250,000/mL) をスプレーすることによって接種した。孢子の発芽を促進するためカビ物質の懸濁液を葉面に適用する前に 2°C の冷蔵庫に 6 時間入れておいた。感染のあとで、各葉を湿った手紙を張つた別々のプラスチックシャーレ (9 cm 直径) 中に薬液処理表面を下にして置いた。次いでこれらのシャーレを約 15°C の照射インキュベーター中に 5 日間保持した。感染 5 日後、病害部分でおおわれた各葉部分を測定し、そして「テキソフォア FX/70」のみで処理された感染対照に比較して各葉量比に対する全體的カビ感染抑制率を計算した。感染の 90% 抑制を与える試験化合物濃度

で直ちに処理された植物の上で感染した植物を振盪することによって、*Erysiphe graminis* (大麦うどんこ病) の胞子を接種した。うどんこ病の感染を、3 ～ 7 日間の間確立せしめた。その時間の後で、各処理のすべての植物の第一葉上のうどんこ病胞子数を数えた。処理当たり 10 個またはそれ以下の病葉は感染に対する完全な保護と理解される。感染の抑制率を各葉量比に対する計算し、そして 90% の感染抑制を与える試験化合物濃度 (ED₉₀) を決定した。

試験 6

われきめ (split-pea) 蔡天上に保持されている *Phytophthora infestans* (後助脚枯病) の单離物の 1 日～20 日培養物からの胞子嚢がこの試験では使用された。

0.6%、0.3%、0.15% および 0.06% w/v の試験化合物含有水性懸濁液を前記試験 5 に記載の方法により製造した。

トマト植物の葉 (サットンの「ベスト・オブ・オール」種) のその気孔側表面にボンターマ

(ED₉₀) が抑制率に対する葉量割合をプロットすることによってグラフから決定された。

試験 7

0.06%、0.03% および 0.015% の試験化合物を含有する水性懸濁液を前記試験 5 に記載の方法により製造した。

コヒトマメ (「ビント」種) を、4 インチ直径の「ウエールハイド」ポット中に 1 本づつジョーン・イネス系 / 混合物中で生育させ、そして 1 対の第一葉が充分に生長した段階で試験化合物をスプレーした。処理当たり 4 本の同種の植物が使用された。

前記試験 5 に記載のターンテーブルの 1 回転に対してこの豆の葉を薬液処理表面にスプレーした。対照植物には、0.025% の「テキソフォア FX/70」のみの水性溶液がスプレーされた。

Uromyces appendiculatus (まめさび病) の胞子 (自由に発芽しうる状態でコヒトマメ植物上に保持されている) をタルク基質 100 重量部対胞子 1 重量部の割合でタルク基質と混合し

た。

試験植物の葉のその葉面処理表面に、その試験化合物が乾燥した後直ちに、前記のタルク基質を孢子物質との混合物を散布することによつて接種した。接種後、この植物を24時間飽和水蒸気中に保ち、その後これを無差別処理して、15°Cおよび60~80%相対湿度の温室に入れた。

接種10日後、このサビ病部分中におおわれた葉の部分を測定し、そして「テキソフォアPX/70」のみで処理した感染対照と比較して各葉面比率に対して全体的カビ感染抑制率を計算した。感染の90%抑制を与える試験化合物濃度(ED₉₀)は抑制率に対して葉面対数値をプロットすることによつてグラフ的に決定された。

試験4、5、6および7で得られた結果は次の表Iに記載されている。

表 I

試験化合物	試験4 インピトロ活性: 試験化合物のMEO(ppm)					試験5. 大麦りんご病に対する保護活性 ED ₉₀ (試験化合物の%濃度)	試験6. トマトの後期疫病に対する保護活性 ED ₉₀ (試験化合物の%濃度)	試験7. マメサビ病に対する 保護活性% ED ₉₀ (試験化合物の試験 %濃度)
	A.B.	B.C.	H.A.	P.B.	M.P.			
O	2	10	2	2	>10	<0.06	-	0.06
E	-	>10	10	10	10	0.02	0.06	-
F	-	10	10	10	10	0.016	I*	-
U	-	10~50	2~10	2~10	2~10	I**	<0.6	-
L	-	10~50	2~10	2~10	2~10	I**	I*	-
M	-	1	10~50	10~50	2~10	<0.06	0.06~0.15	-
A	-	2	<2	2	2	-	0.3	I
D	-	10	2	<2	10	I**	0.6	-
G	-	I	I	10~50	I	I**	I*	-
I	-	I	I	I	I	I**	0.06~0.15	-
J	-	I	I	I	I	I**	0.06~0.15	-
K	-	I	10~50	I	I	I**	0.06~0.15	-

表 V(つづき)

試験化合物	試験4					試験5 大麦うどんこ病に対する保護活性 ED ₅₀ (試験化合物の%濃度)	試験6 トマトの後期疫病に対する保護活性 ED ₅₀ (試験化合物の%濃度)	試験7 マメサビ病に対する 保護活性 ED ₅₀ (試験化合物の試験 %濃度)
	A.c.	B.c.	B.a.	F.c.	M.p.			
N	-	I	10~50	I	2~10	I**	0.6	-
O	-	I	10~50	I	I	I**	I*	-
P	-	I	10~50	I	I	I**	0.6	-
Q	-	I	2~10	10~50	10~50	-	<0.6	-
V	-	-	-	-	-	-	<0.6	-
H	-	I	I	10~50	2~10	I**	0.06~0.15	-
Z	I	I	50	I	I	I**	<0.6	-
R	<2	<2	<2	<2	<2	I**	0.06~0.15	0.033
S	10	>10	10	>10	>10	I**	I*	-
T	2	10	10	10	10	I**	I*	-
B	2	>10	2	10	>10	-	-	-

前記表Vにおいて、種種の記号は次の意味を有している。

>は試験された最高薬量において90%未満の応答が得られたことを意味する。

<は試験された最低薬量において90%以上の応答が得られたことを意味する。

<は試験された单一薬量比において90%またはそれ以上の応答が得られたことを意味する。

Iは試験化合物が試験された最高濃度(50ppm)において不活性であつたことを意味する。

I*は試験化合物が適用最高薬量比(0.6%)で不活性であつたことを意味する。

I**は試験化合物が適用最高薬量比(0.06%)で不活性であつたことを意味する。

-は試験化合物がこの試験に供されなかつたことを意味する。

なお「テキソフオル BX/70」は17モルのエチレンオキサイド含有のノニルフェノール-エチレンオキサイド縮合物である。

本発明のその他の態様によれば、昆虫およびカビ制御に使用するに適当な活性成分として少くとも1種の一級式Iの化合物を、1種またはそれ以上の式Iの化合物と相容性であり且つそのような組成物に使用するに適当な希釈剤と共に含有する組成物が提供される。

生長作物または作物の生育場所に適用するに適当な本発明の固体状組成物は、1種またはそれ以上の固体希釈剤と混合した一級式Iの化合物を少くとも1種含有している。

適当な固体希釈剤としては、硅酸アルミニウム、硅藻土、とうもろこし屑、磷酸トリカルシウム、粉末コルク、吸着カーボンブランク、硫酸マグネシウム、クレー例えばカオリン、ペントナイトまたはアタブルガイトが避けられ、そしてそのような固体状組成物には、所望により1種またはそれ以上の共存性湿润剤、分散剤、乳化剤または着色剤を含有させることができる。これらは固体の場合には希釈剤としても作用する。

ダスト、顆粒または凝潤性粉末の形をとりうるそのような固体組成物は、一般に固体希釈剤を揮発性溶媒中の式Iの化合物の溶液で含浸し、溶媒を蒸発させ、そして必要に応じてその生成物を粉碎して粉末を生成させそして所望によりその生成物を顆粒化して顆粒を生成させることにより調整される。

特に凝潤性粉末中に存在させうる凝潤剤分散剤および乳化剤は、イオン性または非イオン性タイプのもの例えばスルホリシンレアート、第四級アンモニウム陽離子またはエチレンオキサイドとノニル-およびオクチルフェノールの結合物をベースとする生成物、またはエチレンオキサイドと結合させることによる遊離ヒドロキシ基のエーテル化によって可溶性とした無水ソルビトールのカルボン酸エステルまたはこれらのタイプの聚剤の混合物でありうる。本発明の凝潤性粉末は使用直前に水で処理してすぐに通用しうる凝潤液を生成させることができる。

生長植物および植物生育場所に通用するため

の本発明の液体状組成物は式Iの化合物の溶液、懸濁液および乳剤の形をとる。そしてこれらは好ましくは凝潤剤、分散剤または乳化剤を含有する。これら乳剤、懸濁液および溶液は水性、有機または水性有機希釈液例えばアセトフェノン、イソホロソ、トルエン、キシレンおよび鉛物、動物または植物油（およびこれら希釈液の混合物）を使用して調製することができるが、これらは凝潤剤、分散剤またはイオン性または非イオン性タイプまたはそれらの混合物である乳化剤例えば前記タイプのものを含有しうる。所望により式Iの化合物を含有する乳剤は、乳化剤中にかまたは活性物質と共存性の乳化剤含有液中に溶解させた活性物質を含有する自己乳化性濃厚物の形で使用しうる。そのような濃厚物は単に水を添加するだけですぐ使用しうる組成物を生成する。

式Iの化合物を含有するエロゾルの製造に適当な組成物もまた本発明の範囲内である。

所望により、本発明の組成物は他の補助剤例

えば展潤剤を含有しうる。

生長植物および植物生育場所に通用すべく本明細書中にこれまでに記載されている組成物は、一般に動物の局所的適用に、そして保存生産物および家具および材木の保護に使用することができる。

本発明の組成物はまた、補助化合物をも含有しうる。前記組成物は、補助化合物と式Iの化合物との混合物を組合せ処方またはタンク混合物として含有しうる。そのような補助化合物の例としては、殺虫剤例えば有機重炭酸エ斯特ル例えばバラテオンすなわち0,0-ジエチル0-メニトロフェニルホスホロチオネート、マラチオンすなわち9-[1,2-ジ(エトキシカルボニル)エチル]-0,0-ジメチルホスホロチオロチオネート、パミドテオンすなわち0,0-ジメチル8-[2-(1-メチルカルバモイルエチルチオ)エチル]ホスホロチオレート、ダイアゾンすなわち0,0-ジエチル0-[2-イソプロピル-6-メチル-4-ビリミジニル]

ホスホロチオネート、モノクロトホスチナウチ0,0-ジメチルシス-1-メチル-2-(N-メチルカルバモイル)ビニルホスフエート、ジメトエートすなわち0,0-ジメチル8-(N-メチルカルバモイルメチル)ホスホロチオロチオネート、ホサロンすなわち8-(6-クロロ-2-オキソベンゾキサゾリン-3-イル)メチル0,0-ジエチルホスホロチオロチオネート、プロモホスエチルすなわち0-(ダーブロモ-2,5-ジクロロフェニル)0,0-ジエチルホスホロチオネート、カルバメート類例えばカルバリルすなわち1-ナフチルN-メチルカルバメート、ホルメタネートすなわち3-(ジメチルアミノメチレンイミノ)フェニルN-メチルカルバメート、ビレトリン（天然および合成）例えばビオアレトリン、塩素化炭化水素例えばDDTすなわち1,1,1-トリクロロ-2,2-ビス(4-クロロフェニル)エタンならびにそのO,P-異性体混合物、BHOすなわち1,2,3,4,5,6-ヘキサクロロシクロヘキサンの混合異性体、

トキサフエンすなわちカンフエクロール（67～69%塩素含有の塩素化カンフエンの異性体混合物）、ジクロロベンゼン、メチルブロミド、エチレンジブロミド、殺寄生虫剤例えばキノメテオネットすなわち6-メチル-2,3-キノキザリンジイル環状8,8-ジテオカルボネット、ジコフオルすなわち2,2,2-トリクロロ-1,1-ビス（ヨークロロフェニル）エタノールおよびテトラジフオルすなわち2,4,4',5-テトラクロロジフェニルスルホン、非殺虫性化合物例えば相乗性メチレンジオキシフェノール誘導体例えばビペロニルブトキサイドすなわち2-[2-（2-ブロトキシエトキシ）エトキシメチル]-6-ブロビル-1,3-ベンゾジオキソール、セサメンクスすなわち2-（3,4-メチレンジオキシフェノキシ）3,6,9-トリオキサウンデカン、0,0-ジメチル0-フェニルホスホロテオエート、殺カビ性化合物例えば硫酸銅、ジノキヤップすなわち2,6-ジニトロ-4-オクチルフェニルクロトネットと2,4-ジニトロ-6-

特開昭51-105038(19)

オクチルフェニルクロトネットとの混合物（「クテル」はノーメチルヘプチル、ノーエチルヘキシルおよびノーブロビルベンチルの異性体群を意味する）、クロロキシレノールすなわち4-クロロ-3,5-キシレノール、テオフアネットメチルすなわち1,2-ビス（3-メトキシカルボニル-2-テオウレイド）ベンゼン、ジクロロフェンすなわちビス（3-クロロ-2-ヒドロキシフェニル）メタンおよびチラムすなわちテトラメチルチウラムジサルファイト、バチルス・スリンギエンシスの製剤（毒素および有機質）および昆蟲ビールスがあげられる。

多くのそのような補助化合物は当技術分野では周知である。唯一の必要条件はそれらが式1の化合物およびその組成物中の他の成分と共存性であるということである。

本発明の組成物は通常0.01重量%～2.5重量%の式1のシクロヘキサジエン誘導体を含有し、そして農業従事者、獣医または当該技術分野の当業者が関係する処理すべき有害生物の種

類および生育植物、面積、動物、保存生産物または家具の性質に応じて所望の効果を与える上うな割合で適用される。生育植物および植物生育場所、典型的には動物、材木および保存生産物および家具およびその環境に適用するための固体および液体組成物は、通常重量基準で0.01%～6.0%、より特定的には0.01%～1.0%の式1のシクロヘキサジエン誘導体を含有している。

本発明のその他の特徴によれば、本明細書にすでに記載した方法で式1のシクロヘキサジエン誘導体の少くとも1種のものを適用することによつて昆蟲およびカビを制御しそして作物、動物、材木、保存生産物および家具を保護する方法が提供される。

特に重要な方法としては次のものがあげられる。1ヘクタール当たり10～2000gの割合でそして好みしくは0.01重量%～2.0重量%の式1の化合物を含有する組成物例えばスプレーの形で式1の化合物を適用することによつて、とうもろこし、綿、米または馬鈴薯および野菜例えば豆またはきゅうりを草食甲虫およびトクゼリ虫から保護する方法、および1ヘクタール当たり100～2000gの割合で好みしくは0.01重量%～5.0重量%の式1の化合物含有の組成物例えばスプレーの形で式1の化合物を適用することによつて綿、甘藷および果樹を吸汁昆蟲から保護する方法。

本発明のその他の類様によれば一般式1の前記誘導体または殺虫または殺カビ作用組成物用の容器内の少くとも1種一般式1のシクロヘキサジエン誘導体、または好みしくは本明細書記載の殺虫または殺カビ作用組成物そして好みしくは一般式1のシクロヘキサジエン誘導体の少くとも1種のものを包含する、使用前に希釈し

なくてはならない殺虫または殺カビ作用濃厚物、およびその中に含有されている前記一般式Iの化合物または殺虫または殺カビ作用組成物を昆蟲またはカビ制御に使用するための方法を記載する指示書を前記容器と共に包含する製品が提供される。容器は通常は正常な常温において固体である化学物質および特に濃厚物の形の殺虫および殺カビ作用組成物の保存に對して通常使用されるタイプのもの。例えば内側にラッカーを塗つたものでありうる金属およびプラスチック材料のかんおよびドラム、ガラスおよびプラスチック材料のびんおよび容器中の物質が固体例えば顆粒状の殺虫および殺カビ作用組成物の場合には厚紙、プラスチック材料および金属の箱またはサックである。これらの容器は通常は少くとも1エーカーの土地、少くとも1匹の動物または少くとも1品目の保存生産物または家具例えば少くとも1枚のカーペットを処理して関連昆蟲またはカビを制御するに充分な量のシクロヘキサジエン誘導体または殺虫または殺カビ

作用組成物を含有するに充分な容量のものであるが、しかしそれは通常の取扱いに便利なサイズを越えない。指示書は好ましくは例えば直接容器に印刷するかまたはそれに付着させたラベルまたはタグに印刷することによつて容器と物理的に結合させておく。指示書には通常、必要に応じて希釈後、容器の内容物を本明細書にすでに記載の方法でそしてそのような目的のため昆蟲およびカビの制御に對して適用すべきである旨を記載する。

本発明は

水または一般的有機溶媒例えばエタノール、酢酸、無水酢酸、ベンゼン、ジエチルエーテル、石油エーテルまたはリクロインの単独かまたは酢酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸ナトリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、硝酸、硫酸、塩化水素、臭化水素または塩化亜鉛を存在させたものと組合せた2,6-ジプロモ-4-ヒドロキシ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノンまたは2,6-ジクロロ-4-ヒ

ドロキシ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン。

メタノール、希水性酢酸溶液または無水酢酸の単独かまたはそれに酢酸ナトリウムまたは亜鉛ダストを存在させたものと組合せた4-アセトキシ-2,6-ジプロモ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン。

エタノールまたは酢酸または無水酢酸の単独かまたはそれに酢酸ナトリウムを存在させたものまたはベンゼンまたは石油エーテルと組合せた4-アセトキシ-2,6-ジクロロ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン。

水または一般的有機溶媒例えばジエチルエーテル、石油エーテル、シクロヘキサン、ヘキサン、四塩化炭素、ピリジンまたは2,4,6-トリジンの単独かまたはこれに臭素、塩化水素、重亜硫酸ナトリウムまたは炭酸水素ナトリウムを存在させたものと組合せた2,6-ジプロモ-4,4-ジメチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン、または塩素、アセトンまたはヘキサンと組合

せた2,4,6-トリクロロ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン

を包含する組成物は包含しない。

次の実施例は本発明の組成物を示すものである。

例 1

次のものすなわち

4-アセトキシ-2,6-ジプロモ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン 50% w/w

エチランOP(オクチルフェノールエチレンオキサイド結合物) 2.5% w/w

セライトPP(合成硅酸マグネシウム) 47.5% w/w
からエチランOPを微小容積のアセトンに溶解させ、そして得られた溶液をシクロヘキサジエンとセライトPPの横拌混合物に加えそしてその生成物をリボンブレンダー中でミル処理することによつて混潤性粉末が製造された。このようにして得られた混潤性粉末を水に懸濁させそして1ヘクタール当たり1000gのスプレー液中の2kgの割合で適用してとうもろこし上の *Heliothis virescens* を制御する。

例 2

次のものすなわち

2,6-ジプロモ-4-ヒドロキシ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン	10% w/v
デュオテリクス MB1/MB2 (カルシウムアルギルアリールスルホネート含有陰イオンおよび非イオン性乳化剤の混合物)	10% w/v
シクロヘキサノン-アロマゾル [H] (異性体状トリメチルベンゼン含有芳香族化合物) の混合物 (1:1 v/v)	100容量%とする量

から、必要に応じて熱を加えることによつてシクロヘキサジエンとデュオテリクス MB1/MB2をシクロヘキサノン-アロマゾル [H] 混合物の一部に溶解させ、次いで攪拌しつつ残りのシクロヘキサノン-アロマゾル [H] 混合物を加えることによつて乳化性濃厚物を製造する。このようにして得られた乳化性濃厚物は水で希釈して1ヘクタール当たり500ℓのスプレー液2%のシクロヘキサジエン誘導体の割合で適用してリンゴの *Ragoletis pomonella* を制御することができる。

2,6-ジプロモ-4-ヒドロキシ-4-メチル

特開昭51-105038(21)

シクロヘキサ-2,5-ジエノンを2,6-ジプロモ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノンで置換して水で希釈して向日葵の乳化性濃厚物を製造することができる。そしてこれを1ヘクタール当たり500ℓのスプレー液中2%のシクロヘキサジエン誘導体の割合で馬鈴薯の *Phytophthora infestans* を制御するため適用することができる。

例 3

4-アセトキシ-2,5-ジプロモ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン	5% w/v
エチラン TU (ノニルフェノールエチレンオキサイド結合物)	10% w/v

シクロヘキサン 100容量%とする量

から、必要に応じて熱を加えてシクロヘキサンの一部にシクロヘキサジエンとエチラン TUとを溶解させそして次いで攪拌しつつシクロヘキサンの残余分を加えることによつて水溶性濃厚物を製造する。このようにして得られた水溶性濃厚物は水で希釈して1ヘクタール当たり2000ℓのスプレー液中の2%のシクロヘキ

サジエン誘導体の割合で適用して鱗の *Spodoptera littoralis* を制御することができる。

例 4

2,6-ジプロモ-4,4-ジメチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン	5% w/v
ワクソリンレント08 [4-0-0トリルアゾ-0-トルイジン-2-ナフトール]	0.25% w/v
1/30アタブルガイト(吸着性シリカクレー)の顆粒	94.5% w/v

から、シクロヘキサジエンとワクソリンレント08を最小量のアセトンに溶解させ、次いでこのアセトン溶液を攪拌しつつアタブルガイト顆粒上にスプレーまたは滴下させそして次いでアセトンを一定攪拌下に蒸発させることによつて顆粒が製造される。このようにして得られた顆粒は1ヘクタール当たり5%の活性成分の割合で適用してとうもろこしの *Ostrinia nubilalis* を制御することができる。

例 5

2,6-ジプロモ-4-ヒドロキシ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン	50% w/v
---------------------------------------	---------

エチラン TU (ノニルフェノールエチレンオキサイド結合物)	10% w/v
ペントン38 (マグネシウムモンモリロナイトの誘導体)	0.5% w/v
アロマゾル [H] (異性体状トリメチルベンゼンを包含する芳香族化合物)	100容量%とする量

から、シクロヘキサジエンとエチラン TUを攪拌しつつアロマゾル [H] の一定量に溶解させることによつて油性懸濁液濃厚物が生成される。ペントン38を加え、そしてこの混合物をペントン38が完全に溶解して混合物が一定粘度を得るまで攪拌する。そして次いで攪拌しつつアロマゾル [H] の残余分を加える。得られた油性懸濁液濃厚物は単独でかまたは5%のケロゼンで希釈後、1ヘクタール当たり2%の活性成分の割合で適用してサトウキビのアワツキムシ(例えは *Aeneolamia* spp.)の制御のために空気スプレーすることができる。

例 6

2,6-ジプロモ-4,4-ジメチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン	50% w/v
----------------------------------	---------

エチランOP(オクチルエノール
エチレンオキサイド縮合物) 2.5% w/v

メトホスCM/25(カルボキシメ
チルセルロース濃厚化剤) 0.1% w/v

脱イオン水 100容積%とする量
から、シクロヘキサジエノンおよびエチランTU
を攪拌しつつ脱イオン水の一部に懸濁させると
とによって水性懸濁液濃厚物が製造される。メ
トホスCM/25を加えそしてこの混合物をメト
ホスCM/25が完全に溶解してその混合物
が一定の粘度を得るまで攪拌し、そして次いで
攪拌しつつ脱イオン水の残りを加える。得られ
る水性懸濁液濃厚物は水に懸濁させそして1ヘ
クタール当たり200gのスプレー液中2.5kgの活
性成分の割合で適用して綿の *Heliothis virescens*
および *Anthonomus grandis*を制御することができる。

例 2

生育作物例えば綿および木材に適用するため
のフォーム剤は例えば例1、2または3で製造
された懸濁性粉末、乳化性懸濁物または水溶性

濃厚物を希釈して1% w/v バルランクロール
ESD-60(合成第一級アルコールエーテルサルフ
エートのナトリウム塩、フォーム化剤)を加え
てフォームとするととによつて製造される。これ
は有害昆虫例えば例3および例6で同定され
た有害昆虫の制御のために適用することができる。

例 3

2,6-ジプロモーダーメトキシマー
メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン 2~10% w/v

酸化鉄 1% w/v

タルク(スーパーファイン)とカロリ
ンライト(合成硅酸マグネシウムとア
ルミニウム)との2:1重量混合物 100容積%とする量

からダストまたは粉末が製造される。

得られるダストまたは粉末は、とうもろこし
種子に種子2.5kg当たり5g~200g、好ましくは
50~100gのこの組成物を適用してこの種子を
ヨトウムシ(*Agrotis spp.*)から保護することができる。

50% w/v の 2,6-ジプロモーダーメトキシ

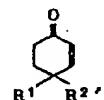
ーダーメチルシクロヘキサ-2,5-ジエノンを
含有する同様のダストまたは粉末を製造し、そ
して小麦種子に、種子50gの毎当たりこの組成物
2000gの割合で適用して種子および土壤中の
カビ病害に対して保護を与えることができる。

例1、4、5、6および3中に記載の処方の活性
成分は、同様の量の一筋式1のいずれかの他の
化合物で置換することができる。例2、3およ
び4に記載の処方は同様量の2,6-ジプロモー
ダーヒドロキシマー-メチルシクロヘキサ-
2,5-ジエノン、2,6-ジプロモーダーメチルシ
クロヘキサ-2,5-ジエノン、2,6-ジ
プロモーダーメトキシマー-メチルシクロヘ
キサ-2,5-ジエノンおよびダーマセトキシ-
2,6-ジプロモーダーメチルシクロヘキサ-
2,5-ジエノンを使用して適当に構成するこ
ができる。

一般式1のシクロヘキサジエン誘導体は次の
方法で製造することができる。

(1) 式中X¹およびX²が同一であり、そしてそれ

が塩素または臭素原子を表わしそしてR²がアル
キル基を表わしている化合物の場合においては
不活性有機溶媒例えば塩素化炭化水素例えばク
ロロホルム中における一般式



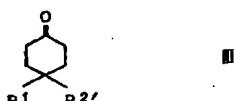
(式中R¹は前記定義のとおりでありそしてR²¹
は1~6個の炭素原子を含有する直鎖状または
分枝鎖状アルキル基を表わす)のシクロヘキセ
ノンの塩素または臭素との0~50%の温度で
の反応、および単離後のその生成物の(脱結合
剤として働く)液体有機塩基好ましくはコリジ
ンとの高温好ましくはその混合物の沸点における
処理。この反応は場合により溶媒体例えば
炭化水素(例えばベンゼン)または乾燥アセト
ン中で行うことができる。有機塩基自体は溶媒
体として働きうる。

上記のシクロヘキセノンと塩素または臭素との
反応は、触媒例えば塩素の存在下に、そして

反応混合物を人工光線で照射して行うことができる。これら条件が使用される場合には、この反応は好ましくは0°Cで行われ、そして四塩化炭素が好ましい溶媒媒体である。この方法は塩素が使用される場合に特に有用である。

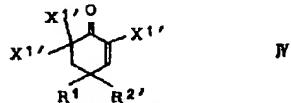
触媒なしの場合には、とのシクロヘキセノンと塩素または臭素との反応は好ましくは10~20°Cで行われそしてクロロホルムが好ましい溶媒媒体である。これら条件下では臭素が好ましい。

(2) 式中X¹およびX²が同一でありかつ各々が塩素または臭素原子を表わしそしてR²がアルキル基を表わしている一般式Iの化合物の場合においては、一般式



(式中R¹およびR²'は前記定義のとおりである)のシクロヘキサノンと塩素または臭素との、有機溶媒例えばアルカン酸好ましくは酢酸中での

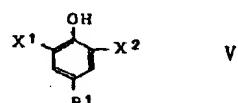
10~50°C好ましくは20~30°Cの温度における反応、および得られる一般式



(式中記号X¹'は同一でありそしてX²'は塩素または臭素原子を表わしそしてR¹およびR²'は前記定義のとおりである)の生成物の(酸結合剤として作用する)液体有機塩基好ましくはニリジンでの高溫例えは100~105°Cにおける処理。この反応は複合により溶媒媒体例えは炭化水素(例えはベンゼン)または無水アセトン中で行うことができる。有機塩基それ自体が溶媒媒体として働きうる。

この方法は特にX¹およびX²が臭素原子を表わしている一般式Iの化合物の製造に適当である。

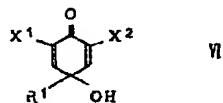
(3) 式中R²がアルコキシ基を表わしている一般式Iの化合物の場合においては、アルコールR²'OH(式中R²'は前記定義のとおりである)および塩素または臭素の一式



(式中X¹、X²およびR¹は前記定義のとおりである)のフェノールに対する0~50°C、好ましくは10~20°Cの温度におけるそして複合により不活性溶媒の存在下における(しかし好ましくは反応用溶媒として働くアルコールの過剰の存在下における)反応。塩素または臭素の代りにハロゲン化剤例えはN-ブロモスクシミド、N-クロロスクシミド、ジオキサン臭素コンプレックス、ビリジニウムヒドロブロミドバブロミドまたはビロリドンヒドロトリブロミドを使用することができる。

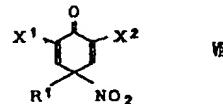
(4) 式中R²がヒドロキシ基を表わしている一般式Iの化合物の場合においては、一般式Vの化合物の発煙硝酸(比重1.51)との不活性有機溶媒例えは塩素化炭化水素例えはジクロロメタン中の0~30°C好ましくは5~20°Cの温度における例えは半時間の処理およびそれに続くこの

反応混合物の好ましくはその沸点における例えは3/4~1時間の加熱。それにより一般式I内のそして一般式



(式中X¹、X²およびR¹は前記定義のとおりである)の化合物が得られる。

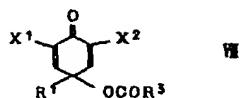
あるいはまた、一般式VIの化合物を冰酢酸中で0~10°Cで濃硝酸(比重1.42)で処理し、そして得られる一般式



(式中X¹、X²およびR¹は前記定義のとおりである)の中間生成物を不活性炭化水素溶媒(好ましくはベンゼン)中で好ましくはその溶媒の沸点に加熱して一般式VIIの化合物を得ることができる。

場合により、前記の相互に代替しうる二式に

対しては、次いで一般式Ⅳの化合物を更にアルカン酸クロリド R^3COCl またはアルカン酸無水物 $(R^3CO)_2O$ (式中 R^3 は前記定義のとおりである) と塩基例えばナトリウムアルカノエート (例えば酢酸ナトリウム) または有機塩基例えばトリエチルアミンまたは好ましくはピリジンの存在下に反応させて、一般式Ⅰ内のそして一般式

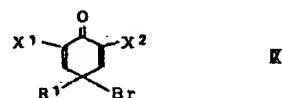


(式中 X^1, X^2, R^1 および R^3 は前記定義のとおりである) の化合物を得る。この反応は場合により溶媒媒体例えば炭化水素 (例えばベンゼン) または乾燥アセトン中で行うことができる。有機塩基自体は溶媒媒体として働きうる。

(4) 式中 R^2 がアルカノイルオキシ基を表わしている一般式Ⅰの化合物の場合においては、一般式Ⅴの化合物のテトラアルカン酸鉛 $Pb(OCOR^3)_4$ とのアルカン酸 R^3COOH (式中 R^3 は前記定義のとおりである) 中または不活性有機溶媒例えばベ

ンゼン中での (一般式Ⅳの化合物を得るための) 反応。

(5) 式中 R^2 がヒドロキシ基を表わしている一般式Ⅰの化合物の場合においては、重金属塩好ましくは銀塩例えば硝酸銀の不活性水混合性有機溶媒好ましくはジオキサンおよび水中における一般式



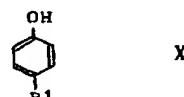
(式中 X^1, X^2 および R^1 は前記定義のとおりである) のシクロヘキサジエノンとの 0° ~ 100°C 好ましくは 10° ~ 20°C の温度における反応、および場合によりそれに続く熱された一般式Ⅳの生成物のアルカン酸クロリド R^3COCl またはアルカン酸無水物 $(R^3CO)_2O$ (式中 R^3 は前記定義のとおりである) との塩基例えばナトリウムアルカノエート (例えば酢酸ナトリウム) または有機塩基例えばトリエチルアミンまたは好ましくはピリジンの存在下における (R^2 がアルカノイルオ

キシである一般式Ⅰの化合物を得るための) 反応。この反応は場合により溶媒媒体例えば炭化水素 (例えばベンゼン) または乾燥アセトン中で行うことができる。有機塩基自体が溶媒媒体として作用しうる。

(6) 式中 R^2 がアルコキシ基を表わしている一般式Ⅰの化合物の場合における一般式Ⅴのフェノール (式中 X^1, X^2 および R^1 は前記定義のとおりである) のアルコール $R^{2'}OH$ (式中 $R^{2'}$ は前記定義のとおりである) の存在下における分割型または非分割型セル中ににおける高酸素過電圧を有する不活性陽極例えば白金、白金めつきチタニウムまたは炭素を使用する陽極酸化。場合により過剰のアルコールでもよいがしかし好ましくは不活性極性溶媒例えば少くとも $10\text{ g}/\text{V}$ のアルコールを含有するアセトニトリルである分割型セルの場合の陽極液または非分割型セルの場合の電解液は、反応媒体に可溶性の不活性無機酸塩好ましくは過塩素酸リチウムまたは過塩素酸ナトリウムを含有すべきである。非分割

型セルにおいては、陰極は低水素過電圧の不活性物質例えば白金でありうる。分割型セルにおいては、陰極および陰極液の性質は、それらが不活性であり且つ低抵抗性のものであるという以外は重要ではない。電流密度は 1 ~ $100\text{ mA}/\text{cm}^2$ の間でありうる。またこの反応は制御された電位例えば水銀/塩化第一水銀/塩化カリ/過塩素酸カリ/ 0.1 M 過塩素酸ナトリウム/アセトナイトライト電極に対して 0.7 ~ 1.2 V の間ににおいてそして 0.01 ~ 1.0 M の一般式Ⅴのフェノール初期濃度を使用して実施することができる。

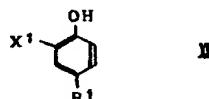
(6)(1) 式中 X^1, X^2 および R^2 がそれぞれ塩素原子を表わしている一般式Ⅰの化合物の場合には、一般式



(式中 R^1 は前記定義のとおりである) のフェノールと 3 当量以上の塩素との不活性有機溶媒例

えは塩素化炭化水素例えはジクロロメタン中の0°~50°C好ましくは0°~10°Cの温度における反応。

(i) 式中X²およびR²がそれぞれ塩素原子を表わしている一般式Iの化合物の場合における一般式



(式中X¹およびR¹は前記定義のとおりである)のフェノールと1当量の塩素との不活性有機溶媒例えは塩素化炭化水素例えはジクロロメタン中の0°~50°C好ましくは0°~10°Cの温度での反応。

(ii) 式中R²が塩素原子を表わしている一般式Iの化合物の場合には、一般式Vのフェノールと1当量の塩素との不活性有機溶媒例えは塩素化炭化水素例えはジクロロメタン中における0°~50°C好ましくは0°~10°Cの温度における反応。

場合により、前記の三つの方法に対しては、

応用することによつて製造することができる。一般式Vの化合物は例えはJ.Org.Chem.28, 2549(1963)に記載の置換シクロヘキサンの既知の製造法の応用によつて製造することができる。

一般式Vの化合物(式中R¹、X¹およびX²は前記定義のとおりである)は一般式I(式中X¹、X²およびR¹は前記定義のとおりでありそしてR²は塩素原子を表わす)または一般式X(式中R¹、X¹およびX²は前記定義のとおりである)のシクロヘキサンジエノンに水性アルカン酸好ましくは酢酸中で10~100°C好ましくは20~50°Cの温度で亜鉛末を反応させることによつて製造することができる。

一般式Vの化合物(式中R¹は前記定義のとおりでありそしてX¹およびX²は同一であつて各々塩素または臭素原子を表わす)は、一般式Xのフェノール(式中R¹は前記定義のとおりである)を1当量の塩素または臭素と不活性有機溶媒例えは塩素化炭化水素例えはクロロホルム中における0°ないし反応混合物の還流温度で反応させ、次いで中間体の一般式Xのモノハロゲン化フェノールを1当量の他方のハロゲンと不活性有機溶媒例えは塩素化炭化水素例えはクロロホルム中で0°ないし反応混合物の還流温度で反応させることにより製造することができる。次いで必要に応じて相当する生成された式IまたはVのシクロヘキサンジエノンを前記のようにして亜鉛末と反応させて一般式Vの化合

次いで更に得られた一般式Iの化合物を(a)重金属好ましくは銀塩と不活性水混合性有機溶媒好ましくはジオキサンおよび水中で0°~100°C好ましくは10°~20°Cの温度で反応させそして結合により得られる一般式VIの化合物を更に反応させて本明細書記載の一般式Vの化合物を生成させるか、または(b)アルコールR²OH(式中R²は前記定義のとおりである)と10°~160°Cの温度好ましくはそしてより便利には反応混合物の還流温度で反応させてR²がアルコキシ基を表わしている一般式Iの化合物を得る。この反応は場合により不活性有機溶媒の存在下に実施することができるがしかしこれは反応溶媒として働くアルコールの過剰の存在下に行われるのが好ましい。この方法はR²がメトキシ基を表わしている一般式Iの化合物の製造に対して特に適当である。

一般式Iの化合物は、例えはJ.Org.Chem.28, 2549(1963)に記載の置換シクロヘキサンジエノンの製造に対して知られている方法を

ける0°ないし反応混合物の還流温度で反応させ、次いで生成した式Iまたは式VIの相当するシクロヘキサンジエノンを本明細書にすでに記載のようにして亜鉛末と反応させて一般式Vの化合物を製造することによつて達成することができる。

一般式Vの化合物(式中R¹は前記定義のとおりであり、そしてX¹およびX²は異つて一つは塩素原子そして他方は臭素原子を表わす)は一般式Xのフェノール(式中R¹は前記定義のとおりである)を1当量の塩素または臭素と不活性有機溶媒例えは塩素化炭化水素例えはクロロホルム中における0°ないし反応混合物の還流温度で反応させ、次いで中間体の一般式Xのモノハロゲン化フェノールを1当量の他方のハロゲンと不活性有機溶媒例えは塩素化炭化水素例えはクロロホルム中で0°ないし反応混合物の還流温度で反応させることにより製造することができる。次いで必要に応じて相当する生成された式IまたはVのシクロヘキサンジエノンを前記のようにして亜鉛末と反応させて一般式Vの化合

物を製造する。

一般式Ⅲ（式中 X^1, X^2 および R^1 は前記定義のとおりである）の化合物は、 R^2 が塩素原子を携わしている一般式Ⅰの化合物の製造に対する本明細書記載の方法の応用によつて製造することができるが、特に適応させるためにはそこに使用されている不活性有機溶媒を冰酢酸で置換すればよい。

一般式Ⅳの化合物は既知の方法の応用により製造することができる。本明細書に使用されている勘合の「既知の方法」なる表現は、本明細書にすでに使用されている方法または化学文献に記載されている方法を意味している。

一般式Ⅲの化合物は、一般式Ⅳ（式中 R^1 は前記定義のとおりである）のフェノールと/も当量の塩素または臭素とを不活性有機溶媒例えば塩素化炭化水素例えばクロロホルム中でのないし反応混合物の還流温度で反応させることによつて製造しうる。

X^1, X^2 および R^1 が前記定義のとおりでありそ

特開昭51-105038(26)

して 2,4,6-トリブロモ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノンと 2,4,6-トリブロモ-4-第三級ブチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン以外の式Ⅲの化合物はこれまでに文献に開示されていない新規な化合物である。本発明によれば、 X^1, X^2 および R^1 が前記定義のとおりであるがただし (i) X^1 および X^2 が同一で且つそれぞれが臭素原子を携わしており、 R^1 がメチルまたは第三級ブチル基以外のものである一般式Ⅲのシクロヘキサン中間体は新規なとして有用な化合物としてその範囲内に包含されている。

当業者には明白なように、一般式Ⅲに記載されている化合物は少くとも 1 個の不斎中心を有しうるのであり、そしてこの不斎中心は X^1 および X^2 が同一でない場合の式Ⅲの化合物においては、アルキル基 R^1 と臭素とを置換基として有する炭素原子である。その他の不斎中心は R^1 中に生じうる。周知のように不斎中心の存在は異性化を生じうる。本明細書中で中間体としての一般式Ⅲの化合物の使用または一般式Ⅲの新規な

化合物に關して言及されている場合には、そのような説明は一般式Ⅲの異性体のすべておよびそれらの混合物をも包含しようとするものであることを理解するべきである。

たとえば前述の化合物は以下の毒者製法例および製法例により製造されることができる。

製法 1

4,4-ジメチルシクロヘキス-2-エノン (9.0g) をクロロホルム (100ml) に溶解し、混合物をかんしその間クロロホルム (60ml) に溶解した臭素 (12ml) を加えた。混合物を 16 時間放置して析出し、これを過剰の水中に注ぎついで鉛和炭酸ナトリウム水溶液で中和した。ジエチルエーテル (約 300ml) を加え、水性層を除去しそして有機相を水洗し、硫酸マグネシウム上で乾燥させついで蒸発させて油状物をえた。2,4,6-コリジン (150ml) をこの油状物に加え、その混合物を 2 時間還流で加熱しついで 16 時間室温で放置させた。ついで混合物を水中に注ぎ、そしてジエチルエーテルで抽出した。エーテル抽出物をコリジンがなくなるまで 10 分毎で洗浄しついで水で洗浄し、硫酸マグネシウム上で乾燥させそして蒸発させた。木炭で処理後残物をアセトン-石油エーテル (沸点 60

-80°C) から晶出させて 2,6-ジブロモ-4,4-ジメチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン (6.8g) を得た。融点 149-150°C。

上記製法において出発物質として使用された 4,4-ジメチルシクロヘキサ-2-エノンは J. Org. Chem. 28, 2549 (1963) にしたがつて製造された。

製法 2

2,4,6-コリジン (59.5ml) 中における 2,6,6-トリブロモ-4,4-ジメチルシクロヘキサ-2-エノン (5.8g) の溶液を 1 時間 100-105°C に加熱した。混合物を过滤し、溶液を 2N 塩酸 (715ml) 中に注いだ。ジエチルエーテル (700ml) を加え、そのエーテル層を分離させて 2N 塩酸 (2 × 100ml) で洗浄し、硫酸マグネシウム上で乾燥させそして蒸発させて茶色固体を残留させた。エーテル-ヘキサン (2:1) から晶出させて 2,6-ジブロモ-4,4-ジメチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン (2.9g) を得た。融点 143-145°C。

上記製法で出発物質として使用された 2,6,6-トリブロモ-4,4-ジメチルシクロヘキサ-2-エノンは以下のように製造された。

冰酢酸 (60ml) 中における異性 (30g) を 25°C において冰酢酸 (90ml) 中における 4,4-ジメチルシクロヘキサノン (5.87g) の稀水溶液に滴加した。添加完了後、溶液を 3 時間攪拌し、水中に注ぎそして饱和炭酸水素ナトリウム水溶液で中和した。混合物をジエチルエーテルで抽出し、抽出液をケ継マグネシウム上で乾燥させそして蒸発浓缩させた。石油エーテル (沸点 60-80°C) 中における残物を脱色剤 (木炭) の存在下で煮沸した。混合物を过滤しそして冷却した。製造された結晶性固体を过滤により集めついでヘキサンからの再結晶により 2,6,6-トリブロモ-4,4-ジメチルシクロヘキサ-2-エノン (6.18g) を得た。融点 48-50°C。

上記製造で出発物質として使用された 4,4-ジメチルシクロヘキサノンは J. Org. Chem. 28, 2549 (1963) にしたがつて製造された。

参考製法 1

異性 (445ml) を周囲温度でクロロホルム (4,300ml) 中における P-クレゾール (432g) の攪拌溶液に滴加した。添加完了後、混合物をさらに 5 時間攪拌しついで約 3,000ml の溶液を蒸発により除去させた。残留溶液を饱和炭酸水素ナトリウム水溶液について水で洗浄し、硫酸マグネシウム上で乾燥させそして蒸発させた。残留物を石油エーテル (60-80°C) から晶出させて 2,6-ジブロモ-P-クレゾール (971g) を得た。融点 45-48°C。

参考製法 2

塩酸 (170.4g) をクロロホルム (1200ml) 中における P-クレゾール (130g) の攪拌溶液中に泡立てさせた。添加完了後混合物を 3 時間周囲温度で攪拌し、饱和炭酸水素ナトリウム水溶液について水で洗浄し、硫酸ナトリウム上で乾燥させそして蒸発乾固させた。残留物を蒸留して 2,6-ジクロロ-P-クレゾール (159.3g) を得た。沸点 120-130°C/18mmHg。

製法 3

発煙硝酸 (比重 1.51、17.6ml) を参考製法 1 に記載のように製造された 2,6-ジブロモ-P-クレゾール (106.4g) のジクロロメタン (500ml) 中における攪拌溶液に滴加し、反応混合物の温度を 10°C に保つた。添加完了後混合物を 1 時間周囲温度で攪拌しついで 1 時間還流加熱した。溶液を真空中で除去し、得られた固体をトルエンで磨碎して 2,6-ジブロモ-4-ヒドロキシ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン (89.9g) を得た。融点 129-131°C。

上記 2,6-ジブロモ-P-クレゾールを参考製法 2 に記載のように製造された滴当量の 2,6-ジクロロ-P-クレゾールで置き換える以外は同様に操作するととにより 2,6-ジクロロ-4-ヒドロキシ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノンが製造された。融点 118-120°C。

製法 4

製法 3 に記載のように製造された 2,6-ジブロモ-4-ヒドロキシ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノンが製造された。

サ-2,5-ジエノン(5.0g)および酢酸ナトリウム(5g)の酢酸無水物(30ml)中にかかる粗液を15時間100℃に加熱した。粗液を水中に注ぎそしてジエチルエーテルで抽出した。エーテル抽出物を水、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液そして再び水で洗浄し、硫酸マグネシウム上で乾燥させそして蒸発させて黄色固体を得。これをメタノール水溶液から晶出させて4-アセトキシ-2,6-ジブロモ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン(3.9g)を得た。融点117-118℃。

前記2,6-ジブロモ-4-ヒドロキシ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノンを製法3に記載のように製造された適当量の2,6-ジクロロ-4-ヒドロキシ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノンで置き換える以外は同様に操作することにより4-アセトキシ-2,6-ジクロロ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノンが製造された。融点82-84℃。

製法5

周囲温度で搅拌し、沪過しそしてジエチルエーテルを粗液に加えた。エーテルを水で洗浄し、硫酸ナトリウム上で乾燥させついで蒸発乾固させた。残留物をトルエンで磨碎して2,6-ジクロロ-4-ヒドロキシ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン(0.2g)を得た。融点123℃。

上記製法で出発物質として使用された2,4,6-トリクロロ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノンは後述の実施例13のように製造された。

参考製法3

異宗(3.52g)を周囲温度で参考製法1に記載のように製造された2,6-ジブロモ-4-クレゾール(5.32g)の氷酢酸(50ml)中にかかる搅拌溶被に滴加した。添加完了後混合物をさらに2時間搅拌し、水中に注ぎそして生成する沈殿を沪過により除去した。沈殿をジエチルエーテル-石油エーテル(沸点60-80℃)から晶出させて2,4,6-トリブロモ-4-メチルシク

ロ酸鉄(17.74g)を参考製法1に記載のように製造された2,6-ジブロモ-4-クレゾール(5.32g)の氷酢酸(25ml)中にかかる搅拌溶被に加えた。反応を薄層クロマトグラフィーにより調べそして出発物質が全く残留しなくなつた時点で混合物を水中に注ぎそしてジエチルエーテルで抽出した。エーテル層を水洗し、硫酸ナトリウム上で乾燥させついで蒸発乾固させた。残留物は薄層クロマトグラフィーにより製法4に記載のように製造された4-アセトキシ-2,6-ジブロモ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノンと同じRF値を有することが示された。生成物の赤外スペクトルは4-アセトキシ-2,6-ジブロモ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノンのそれと一致した。

製法6

硝酸銀(2.55g)をジオキサン-水(4:1)混合物(500ml)中における2,4,6-トリクロロ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン(2.12g)の搅拌溶被に加えた。混合物を15時

ロヘキサ-2,5-ジエノン(5.43g)を得た。融点84-88℃。

製法7

前記の2,4,6-トリクロロ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノンを適当量の2,4,6-トリブロモ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン(参考製法3に記載のように製造された)に置き換える以外は前記製法6と同様にして操作することにより、エーテル抽出物を2N水酸化ナトリウム水溶液ついで水で洗浄し、硫酸ナトリウム上で乾燥させそしてエーテルを蒸発させた後に2,6-ジブロモ-4-ヒドロキシ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノンが得られた。融点118℃。製法3に記載のように製造された2,6-ジブロモ-4-ヒドロキシ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノンとの混合物において融点降下はなくそして生成物の赤外スペクトルは2,6-ジブロモ-4-ヒドロキシ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノンのそれと一致した。

以下に本発明による新規化合物の製法を参考例および実施例により説明する。

実施例9

4,4-ジメチルシクロヘキサ-2-エノン(10g)を四塩化炭素(100ml)中に溶解し、これに沃素の結晶を加えた、塩素ガスを溶解して泡立たせ、0℃に48時間保ちついで2個の100ワットランプで照射した。混合物を水中に注ぎ、そして飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で中和し、ジエチルエーテルで抽出し、そのエーテル抽出物を水洗し、硫酸マグネシウム上で乾燥させついで蒸発させた。2,4,6-コリジン(150ml)を残留物に加え、混合物を2時間還流加熱ついで16時間周囲温度で放置した。混合物を汎過し、沈殿をジエチルエーテルで洗浄し、その汎液および洗液にさらにジエチルエーテルを加えた。エーテル溶液をコリジンがなくなるまで10多塩酸で洗浄しついで水洗し、硫酸マグネシウム上で乾燥させそして蒸発させた。残留物をアセトン-石油エーテル(沸点60-80℃)から晶

出させて2,6-ジクロロ-4,4-ジメチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン(4.0g)を得た。融点81-82℃。

実施例10

臭素(22ml)を周囲温度で参考例法1に記載のように製造された2,6-ジブロモ-4-クレゾール(106.4g)のメタノール(5320ml)中における溶解溶液に滴加した。溶液を12時間放置し、蒸発させて約500mlにしそして冷却して白色固体を得、これをメタノールから晶出させて2,6-ジブロモ-4-メトキシ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン(22.8g)を得た。融点163-164℃。

実施例11

酢酸無水物を適当量のブロビオン酸無水物で置き換える以外は製法4に前述したのと同様にして操作することにより2,6-ジブロモ-4-メチル-4-ブロビオニルオキシシクロヘキサ-2,5-ジエノン(2.6g)が製造された。融点110-112℃。

酢酸無水物を適当量のイソ酢酸無水物で置き換える以外は同様にして操作することにより2,6-ジブロモ-4-ブチリルオキシ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノンが製造された。融点89-90℃。

酢酸無水物を適当量のイソ酢酸無水物で置き換える以外は同様にして操作することにより2,6-ジブロモ-4-インブチルオキシ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノンが製造された。融点87℃。

実施例12

2,6-ジブロモ-4-ヒドロキシ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン(5g)(製法3に記載のように製造された)、ビリジン(20ml)およびヘキサン酸無水物(10ml)の混合物を2時間100℃で加熱し、ついで水中に注ぎそしてジエチルエーテルで抽出した。エーテル層を希塩酸、炭酸水素ナトリウム水溶液ついで水で洗浄し、硫酸マグネシウム上で乾燥させそして蒸発乾固させた。放置すると残留油状物

が晶出し、これに少量の石油エーテル(沸点60-80℃)を添加しついでアセトン-石油エーテル(沸点60-80℃)の混合物から晶出させて2,6-ジブロモ-4-ヘキサノイルオキシ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン(3.1g)を得た。融点53℃。

実施例13

ロ-クレゾールを適当量の4-エチルフェノールで置き換える以外は参考例法1に前述したのと同様にして操作することにより、残留物の残留物2,6-ジブロモ-4-エチルフェノールが得られた。沸点86-87℃/0.04mmHg。

ロ-クレゾールを適当量の4-ブロビルフェノールで置き換える以外は同様にして操作することにより残留物の残留物2,6-ジブロモ-4-ブロビルフェノールが得られた。沸点122-126℃/0.06mmHg。

ロ-クレゾールを適当量の4-イソブロビルフェノールで置き換える以外は同様にして操作することにより残留物の残留物2,6-ジブロモ

-4-イソプロピルフェノールが得られた。沸点 113-116°C/0.15mmHg。

P-クレゾールを適当量の4-第2級ブチルフェノールで置き換える以外は同様にして操作することにより残留物の蒸留後2,6-ジプロモ-4-第2級ブチルフェノールが得られた。沸点 128-130°C/0.3mmHg。

P-クレゾールを適当量の4-第3級ブチルフェノールで置き換える以外は同様にして操作することにより残留物を少量の冷クロロホルムで磨碎後2,6-ジプロモ-4-第3級ブチルフェノールが得られた。融点 71-72°C。

P-クレゾールを適当量の4-ヘキシルフェノールで置き換える以外は同様にして操作することにより残留物の蒸留後2,6-ジプロモ-4-ヘキシルフェノールが得られた。沸点 160°C/0.05mmHg。

1当量のみの塩素を使用する以外は同様にして操作することにより残留物の蒸留後2-ブロモ-4-メチルフェノールが得られた。沸点

104-106°C/17mmHg。

参考例2

塩素(21.3g)をクロロホルム(150ml)中における4-第2級ブチルフェノール(22.5g)の搅拌溶液中に泡立たせそして放置して濃度を塩素濃度に昇温せしめた。添加完了後混合物を2時間周囲温度で搅拌し、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液ついで水で洗浄し、硫酸ナトリウム上で乾燥させそして蒸発乾固させた。残留物を蒸留して2,6-ジクロロ-4-第2級ブチルフェノール(20.2g)を得た。沸点 87-97°C/0.15mmHg。

4-第2級ブチルフェノールを適当量の4-第3級ブチルフェノールで置き換える以外は同様にして操作することにより2,6-ジクロロ-4-第3級ブチルフェノールが得られた。沸点 94°C/0.1mmHg、融点 42-45°C。

4-第2級ブチルフェノールを適当量の4-エチルフェノールで置き換える以外は同様にして操作することにより2,6-ジクロロ-4-エ

チルフェノールが得られた。沸点 86-88°C/0.6mmHg。

4-第2級ブチルフェノールを適当量の2-ブロモ-4-メチルフェノール(参考例1に記載のように製造された)で置き換えそして1当量の塩素を使用する以外は同様に操作することにより2-ブロモ-6-クロロ-4-メチルフェノールが得られた。沸点 76°C/0.08mmHg。

実験例13

薄層クロマトグラフィーがもはや4-イソプロピルフェノールが反応混合物中に全く存在しないことを示すまで冰浴で冷却しながら塩素をジクロロメタン(200ml)中における4-イソプロピルフェノール(27.2g)の搅拌溶液に泡立たせた。混合物を飽和炭酸水素ナトリウム水溶液ついで水で洗浄し、硫酸ナトリウム上で乾燥させそして蒸発乾固させた。残留油状物を蒸留して2,4,6-トリクロロ-4-イソプロピルシクロヘキサ-2,5-ジエノン(7.4g)を得た。沸点 100-110°C/0.25mmHg。

4-イソプロピルフェノールを適当量のP-クレゾールで置き換えそして塩素を反応混合物に3時間泡立たせる以外は同様に操作することにより残留物を石油エーテル(沸点60-80°C)で磨碎し、アセトナー石油エーテル(沸点60-80°C)から晶出させた後2,4,6-トリクロロ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノンが得られた。融点 97-98°C。

4-イソプロピルフェノールを適当量の4-ブロピルフェノールで置き換えそして3.5当量の塩素を加える以外は同様に操作することにより2,4,6-トリクロロ-4-ブロピルシクロヘキサ-2,5-ジエノンが得られた。沸点 105-110°C/0.07mmHg。

4-イソプロピルフェノールを参考例1に記載のように製造された2-ブロモ-4-メチルフェノールの適当量で置き換えそして塩素2当量を加える以外は同様に操作することにより、残留物を石油エーテル(沸点60-80°C)で磨碎そしてアセトナー石油エーテル(沸点60-80

じ) から晶出させた後 2-ブロモ-4,6-ジクロロ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノンが得られた。融点 103-106°C。

4-イソプロピルフェノールを適当量の 4-第 2 級ブチルフェノールで置き換えて操作を 2 時間反応混合物に泡立たせる以外は同様に操作することにより 2,4,6-トリクロロ-4-第 2 級ブチルシクロヘキサ-2,5-ジエノンが得られた。沸点 121°C/0.3mmHg。

4-イソプロピルフェノールを適当量の 4-ブチルフェノールで置き換えて 3 当量の塩素を加える以外は同様に操作することにより 4-ブチル-2,4,6-トリクロロシクロヘキサ-2,5-ジエノンが得られた。沸点 108-112°C/0.1mmHg。

4-イソプロピルフェノールを適当量の 4-第 3 級ブチルフェノールで置き換える以外は同様に操作することにより固体残留物を石油エーテル(沸点 60-80°C)で磨碎後 2,4,6-トリクロロ-4-第 3 級ブチルシクロヘキサ-2,5-

エチルフェノールで置き換えて 3.5 当量の塩素を加える以外は同様に操作することにより残留物を石油エーテル(沸点 60-80°C)で磨碎し、ついでアセトン-石油エーテル(沸点 60-80°C)から晶出させた後 2,4,6-トリクロロ-4-エチルシクロヘキサ-2,5-ジエノンが得られた。融点 69-70°C。

参考例 3

粉末亜鉛(50.33g)を実施例 13 に記載のように製造された 2,4,6-トリクロロ-4-イソプロピルシクロヘキサ-2,5-ジエノン(167.7g)の氷酢酸(450ml)および水(150ml)中ににおける攪拌懸濁液に 6 時間かけて少しづつ加えた。温度を 55°C に昇温せしめそしてこの温度を維持した。添加完了後混合物を 15 時間加温後で撹拌し、沪過しそして沪液を真空中で蒸発乾固させて黄色油状物を得、ついでこれをジエチルエーテル中に溶解した。エーテルを水、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液ついで水で洗浄し、硫酸ナトリウム上で乾燥させそして蒸発させた。

特開昭51-105038(31)
ジエノンが得られた。融点 106°C。

4-イソプロピルフェノールを適当量の 2-ブロモ-6-クロロ-4-メチルフェノール(参考例 2 に記載のように製造された)で置き換えて 1 当量の塩素を加える以外は同様に操作することにより固体残留物を石油エーテル(沸点 60-80°C)で磨碎しついでアセトン-石油エーテル(沸点 60-80°C)から晶出させた後 2-ブロモ-4,6-ジクロロ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノンが得られた。融点 103-105°C。

4-イソプロピルフェノールを適当量の 2,6-ジブロモ-4-クレゾール(参考例 1 に記載のように製造された)で置き換えて 1 当量の塩素を加える以外は類似方法で操作することにより、固体残留物をアセトン-石油エーテル(沸点 60-80°C)から晶出後 2,6-ジブロモ-4-クロロ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノンが得られた。融点 126°C。

4-イソプロピルフェノールを適当量の 4-

残留物を蒸留して 2,6-ジクロロ-4-イソプロピルフェノール(84.3g)を得た。沸点 87-88°C/0.15mmHg。

2,4,6-トリクロロ-4-イソプロピルシクロヘキサ-2,5-ジエノンを適当量の 2,4,6-トリクロロ-4-ブチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン(実施例 13 に記載のように製造された)で置き換える以外は同様に操作することにより 2,6-ジクロロ-4-ブチルフェノールが得られた。沸点 81-81.5°C/0.1mmHg。

実施例 14

2,6-ジブロモ-4-クレゾールを適当量の 2,6-ジブロモ-4-エチルフェノール(参考例 1 に記載のように製造された)で置き換える以外は製法 3 に前述したのと同様に操作することにより 2,6-ジブロモ-4-エチル-4-ヒドロキシシクロヘキサ-2,5-ジエノンが製造された。融点 89-91°C。

2,6-ジブロモ-4-クレゾールを適当量の 2,6-ジクロロ-4-エチルフェノール(参考

例2に記載のように製造された)で置き換える以外は同様に操作することにより2,6-ジクロロ-4-エチル-4-ヒドロキシクロヘキサ-2,5-ジエノンが製造された。融点98-102°C。

2,6-ジブロモ-4-クロロ-4-メチルフェノール(参考例1に記載のように製造された)で置き換える以外は同様に操作することによりシクロヘキサンから晶出後2,6-ジブロモ-4-ヒドロキシ-4-ブロビルシクロヘキサ-2,5-ジエノンが製造された。融点111-112°C。

2,6-ジブロモ-4-クロロ-4-メチルフェノール(参考例3に記載のように製造された)で置き換える以外は同様に操作することによりシクロヘキサンから晶出後2,6-ジブロモ-4-ヒドロキシ-4-ブロビルシクロヘキサ-2,5-ジエノンが製造された。融点111-112°C。

2,6-ジブロモ-4-クロロ-4-メチルフェノール(参考例1に記載のように製造された)で置き換える以外は同様に操作することによりシクロヘキサンから晶出後2,6-ジブロモ-4-ヒドロキシ-4-ブロビルシクロヘキサ-2,5-ジエノンが製造された。融点111-112°C。

2-ブロモ-6-クロロ-4-メチルフェノール(参考例2に記載のように製造された)で置き換える以外は同様に操作することによりアセトン-石油エーテル(沸点40-60°C)から晶出後2-ブロモ-6-クロロ-4-ヒドロキシ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノンが製造された。融点125-126°C。

実施例15

硫酸硝酸(比重1.51、4.4cc)をジクロロメタン(125cc)中ににおける2,6-ジブロモ-4-イソブロビルフェノール(29.39g)(参考例1に記載のように製造された)の攪拌溶液に滴加し、反応混合物の温度を8°C~10°Cに保つた。滴加完了後混合物を周囲温度で1時間攪拌した。混合物を飽和炭酸水素ナトリウム水溶液ついで水で洗浄しそして1時間還流加熱した。混合物を周囲温度に冷却しそして飽和炭酸水素ナトリウム水溶液ついで水で洗浄し、微酸マグネシウム上で乾燥させそして真空中で蒸発させた。得られた固体をトルエンで磨碎し、トルエ

ン-石油エーテル(沸点60-80°C)から晶出後2,6-ジブロモ-4-ヒドロキシ-4-イソブロビルシクロヘキサ-2,5-ジエノン(9.42g)を得た。融点99-101°C。

2,6-ジブロモ-4-イソブロビルフェノールを適当量の2,6-ジクロロ-4-イソブロビルフェノール(参考例3に記載のように製造された)で置き換える以外は同様に操作することにより2,6-ジクロロ-4-ヒドロキシ-4-イソブロビルシクロヘキサ-2,5-ジエノンが製造された。融点118-119°C。

2,6-ジブロモ-4-イソブロビルフェノールを適当量の2,6-ジクロロ-4-第3級ブチルフェノール(参考例2に記載のように製造された)で置き換える以外は同様に操作することにより2,6-ジクロロ-4-ヒドロキシ-4-第3級ブチルシクロヘキサ-2,5-ジエノンが製造された。融点124°C。

2,6-ジブロモ-4-イソブロビルフェノールを適当量の2,6-ジブロモ-4-第2級ブチ

ルフェノール(参考例1に記載のように製造された)で置き換える以外は同様に操作することにより2,6-ジブロモ-4-ヒドロキシ-4-第2級ブチルシクロヘキサ-2,5-ジエノンが製造された。融点103°C。

2,6-ジブロモ-4-イソブロビルフェノールを適当量の2,6-ジブロモ-4-第3級ブチルフェノール(参考例1に記載のように製造された)で置き換える以外は同様に操作することによりシクロヘキサンで磨碎し、酢酸エチル-石油エーテル(40-60°C)から晶出後2,6-ジブロモ-4-ヒドロキシ-4-第3級ブチルシクロヘキサ-2,5-ジエノンが製造された。融点127-128°C。

2,6-ジブロモ-4-イソブロビルフェノールを適当量の2,6-ジクロロ-4-第2級ブチルフェノール(参考例2に記載のように製造された)で置き換える以外は同様に操作することにより四塩化炭素で磨碎後2,6-ジクロロ-4-ヒドロキシ-4-第2級ブチルシクロヘキサ

- 2.5 - ジエノンが製造された。融点 100 - 101°C。

実験例16

2.6 - ジブロモ - 4 - ヒドロキシ - 4 - メチルシクロヘキサー - 2.5 - ジエノンを適当量の 2.6 - ジブロモ - 4 - エチル - 4 - ヒドロキシシクロヘキサー - 2.5 - ジエノン（実験例14に記載のように製造された）で置き換える以外は前述の製法4と同様に操作することによりアセトン - 石油エーテル（沸点 60 - 80°C）から晶出後 4 - アセトキシ - 2.6 - ジブロモ - 4 - エチルシクロヘキサー - 2.5 - ジエノンが製造された。融点 83 - 86°C。

2.6 - ジブロモ - 4 - ヒドロキシ - 4 - メチルシクロヘキサー - 2.5 - ジエノンを適当量の 2.6 - ジクロロ - 4 - エチル - 4 - ヒドロキシシクロヘキサー - 2.5 - ジエノン（実験例14に記載のように製造された）で置き換える以外は同様に操作することにより石油エーテル（沸点 60 - 80°C）から晶出後 4 - アセトキシ - 2.6 - ジ

点 115 - 116°C。

2.6 - ジブロモ - 4 - メチルシクロヘキサー - 2.5 - ジエノンを適当量の 2.6 - ジクロロ - 4 - ヒドロキシ - 4 - イソプロビルシクロヘキサー - 2.5 - ジエノン（実験例15に記載のように製造された）で置き換える以外は同様に操作することにより石油エーテル（沸点 60 - 80°C）から晶出後 4 - アセトキシ - 2.6 - ジクロロ - 4 - イソプロビルシクロヘキサー - 2.5 - ジエノンが製造された。融点 80 - 82°C。

実験例17

3 - メチルブタノイルクロライド (2.96g) を無水ビリジン (20mL) 中 2.6 - ジブロモ - 4 - ヒドロキシ - 4 - メチルシクロヘキサー - 2.5 - ジエノン (5g) (製法3に記載のように製造された) の希粋溶液に滴加した。発熱反応終了後、混合物を加温温度で10時間攪拌し、ジエチルエーテル中に注ぎそしてエーテル溶液を2リ水酸化ナトリウム水溶液ついで水で洗浄し、硫酸マグネシウム上で乾燥させそして蒸発させ

特開昭51-105038(33)

クロロー - 4 - エチルシクロヘキサー - 2.5 - ジエノンが製造された。融点 68 - 70°C。

2.6 - ジブロモ - 4 - ヒドロキシ - 4 - メチルシクロヘキサー - 2.5 - ジエノンを適当量の 2.6 - ジブロモ - 4 - ヒドロキシ - 4 - ブロビルシクロヘキサー - 2.5 - ジエノン（実験例14に記載のように製造された）で置き換える以外は同様に操作することにより石油エーテル（沸点 60 - 80°C）から晶出後 4 - アセトキシ - 2.6 - ジブロモ - 4 - ブロビルシクロヘキサー - 2.5 - ジエノンが製造された。融点 91 - 92°C。

2.6 - ジブロモ - 4 - ヒドロキシ - 4 - メチルシクロヘキサー - 2.5 - ジエノンを適当量の 2.6 - ジブロモ - 4 - ヒドロキシ - 4 - イソプロビルシクロヘキサー - 2.5 - ジエノン（実験例15に記載のように製造された）で置き換える以外は同様に操作することによりアセトン - 石油エーテル（沸点 60 - 80°C）から晶出後 4 - アセトキシ - 2.6 - ジブロモ - 4 - イソプロビルシクロヘキサー - 2.5 - ジエノンが製造された。融

点 115 - 116°C。

た。残留物を石油エーテル（沸点 60 - 80°C）で洗浄しそしてアセトン - 石油エーテル（沸点 60 - 80°C）から晶出させて 2.6 - ジブロモ - 4 - メチル - 4 - (3 - メチルブタノイルオキシ) シクロヘキサー - 2.5 - ジエノン (2.5g) を得た。融点 102 - 104°C。

3 - メチルブタノイルクロライドを適当量の 2 - エチルブタノイルクロライドで置き換える以外は同様に操作することにより 2.6 - ジブロモ - 4 - (2 - エチルブタノイルオキシ) - 4 - メチルシクロヘキサー - 2.5 - ジエノンが製造された。融点 110 - 112°C。

3 - メチルブタノイルクロライドを適当量の 2 - メチルブタノイルクロライドで置き換える以外は同様に操作することにより 2.6 - ジブロモ - 4 - メチル - 4 - (2 - メチルブタノイルオキシ) シクロヘキサー - 2.5 - ジエノンが製造された。融点 96 - 98°C。

2.6 - ジブロモ - 4 - ヒドロキシ - 4 - メチルシクロヘキサー - 2.5 - ジエノンを適当量の

2,6-ジクロロ-4-エチル-4-ヒドロキシシクロヘキサ-2,6-ジエノン(実施例14に記載のように製造された)で置き換える以外は同様に操作することにより残留物の蒸留後2,6-ジクロロ-4-エチル-4-(3-メチルブタノイルオキシ)シクロヘキサ-2,5-ジエノンが製造された。沸点125-130°C/0.1mmHg。

実施例18

2,6-ジクロロ-4-ヒドロキシ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン(5g)(製法3に記載のように製造された)、ビリジン(10ml)およびプロピオン酸無水物(10ml)の混合物を100°Cで14時間加熱し、ついで水中に注ぎそしてジエチルエーテルで抽出した。エーテル層を飽和炭酸水素ナトリウム水溶液ついで水で洗浄し、硫酸ナトリウム上で乾燥させて蒸発乾固させた。残留物をメタノール水溶液から晶出させて2,6-ジクロロ-4-メチル-4-プロピオニルオキシシクロヘキサ-2,5-ジエノン(3.1g)を得た。沸点127-129°C。

傾斜マグネシウム上で乾燥させて蒸発させた。残留物を石油エーテル(沸点60-80°C)から晶出させて2,6-ジクロロ-4-イソブチリオキシ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン(4.2g)を得た。沸点103-106°C。

イソブチリクロライドを適当量のペンタノイルクロライドで置き換える以外は同様に操作することにより2,6-ジクロロ-4-メチル-4-ペンタノイルオキシシクロヘキサ-2,5-ジエノンが製造された。沸点43-45°C。

イソブチリクロライドを適当量の3-メチルブタノイルクロライドで置き換える以外は同様に操作することにより2,6-ジクロロ-4-メチル-4-(3-メチルブタノイルオキシ)-シクロヘキサ-2,5-ジエノンが製造された。沸点87-89°C。

イソブチリクロライドを適当量のヘプタノイルクロライドで置き換える以外は同様に操作することにより蒸留後2,6-ジクロロ-4-ヘプタノイルオキシ-4-メチルシクロヘキサ-

プロピオン酸無水物を適当量の酢酸無水物で置き換える以外は同様に操作することにより4-ブチリオキシ-2,6-ジクロロ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノンが製造された。沸点81-82°C。

プロピオン酸無水物を適当量のヘキサン酢酸無水物で置き換える以外は同様に操作することにより蒸留を行ないそして石油エーテル(40-60°C)から晶出させた後2,6-ジクロロ-4-ヘキサノイルオキシ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノンが製造された。沸点41-42°C。

実施例19

イソブチリクロライド(3.5g)を無水ビリジン(35ml)中における2,6-ジクロロ-4-ヒドロキシ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン(5g)(製法3に記載のように製造された)の溶解浴浴に加えた。添加完了後混合物を周囲温度で1時間攪拌し、ジエチルエーテル中に注ぎそしてエーテル浴液を水、2N水酸化ナトリウム水溶液ついで再び水で洗浄し、

2,5-ジエノンが製造された。沸点120-125°C/0.1mmHg。

イソブチリクロライドを適当量の2-エチルブタノイルクロライドで置き換える以外は同様に操作することにより2,6-ジクロロ-4-(2-エチルブタノイルオキシ)-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノンが製造された。沸点98-101°C。

イソブチリクロライドを適当量の4-メチルペンタノイルクロライドで置き換える以外は同様に操作することによりメタノール水溶液から晶出後2,6-ジクロロ-4-メチル-4-(4-メチルペンタノイルオキシ)-シクロヘキサ-2,5-ジエノンが製造された。沸点58-60°C。

実施例20

2,6-ジプロモ-4-エチル-4-ヒドロキシシクロヘキサ-2,5-ジエノン(5.92g)(実施例14に記載のように製造された)、ビリジン(10ml)およびプロピオン酸無水物(10.3

の混合物を100℃で15時間加熱し、ついで水中に注ぎそしてジエチルエーテルで抽出した。エーテル層を希塩酸、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液ついで水で洗浄し、硫酸マグネシウム上で乾燥させそして蒸発乾固させた。残留物をアセトニ-石油エーテル(沸点60-80℃)から晶出させて2,6-ジブロモ-4-エチル-4-ブロピオニルオキシシクロヘキサ-2,5-ジエノン(4.85g)を得た。融点55-57℃。

ブロピオン酸無水物を適当量の脂肪酸無水物で置き換える以外は同様に操作することにより2,6-ジブロモ-4-ブチリルオキシ-4-エチルシクロヘキサ-2,5-ジエノンが製造された。融点58-61℃。

ブロピオン酸無水物を適当量のイソ酪酸無水物で置き換える以外は同様に操作することにより2,6-ジブロモ-4-エチル-4-イソブチリルオキシシクロヘキサ-2,5-ジエノンが製造された。融点80-83℃。

ブロピオン酸無水物を適当量のヘキサン酸無

水物で置き換える以外は同様に操作することにより2,6-ジブロモ-4-エチル-4-ヘキサノイルオキシシクロヘキサ-2,5-ジエノンが製造された。沸点150-155℃/0.1mmHg。(実施例2)

2,6-ジクロロ-4-エチル-4-ヒドロキシシクロヘキサ-2,5-ジエノン(5g)(実施例14に記載のように製造された)、ビリジン(10ml)およびブロピオン酸無水物(10ml)の混合物を100℃で15時間加熱し、ついで水中に注ぎそしてジエチルエーテルで抽出した。エーテル層を希塩酸、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液ついで水で洗浄し、硫酸ナトリウム上で乾燥させそして蒸発乾固させた。残留油状物を蒸留して2,6-ジクロロ-4-エチル-4-ブロピオニルオキシシクロヘキサ-2,5-ジエノン(4.9g)を得た。沸点115-120℃/0.05mmHg。

ブロピオン酸無水物を適当量の脂肪酸無水物で置き換える以外は同様に操作することにより4-ブチリルオキシ-2,6-ジクロロ-4-エチ

ルシクロヘキサ-2,5-ジエノンが製造された。沸点120-125℃/0.05mmHg。

ブロピオン酸無水物を適当量のイソ酪酸無水物で置き換える以外は同様に操作することにより2,6-ジクロロ-4-エチル-4-イソブチリルオキシシクロヘキサ-2,5-ジエノンが製造された。沸点140-146℃/0.05mmHg、融点35-39℃。

ブロピオン酸無水物を適当量のヘキサン酸無水物で置き換える以外は同様に操作することにより2,6-ジクロロ-4-エチル-4-ヘキサノイルオキシシクロヘキサ-2,5-ジエノンが製造された。沸点118℃/0.05mmHg。

実施例22

2,6-ジブロモ-4-ヒドロキシ-4-ブロピルシクロヘキサ-2,5-ジエノン(4.8g)(実施例14に記載のように製造された)、ビリジン(13.6ml)およびブロピオン酸無水物(13.6ml)の混合物を100℃で15時間加熱し、ついで水中に注ぎそしてジエチルエーテルで抽出し

た。エーテル層を希塩酸、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液ついで水で洗浄し、硫酸ナトリウム上で乾燥させそして蒸発乾固させた。残留物を石油エーテル(沸点40-60℃)から晶出させて2,6-ジブロモ-4-ブロピオニルオキシ-4-ブロピルシクロヘキサ-2,5-ジエノン(4.7g)を得た。融点102-103℃。

ブロピオン酸無水物を適当量の脂肪酸無水物で置き換える以外は同様にして操作することにより2,6-ジブロモ-4-イソブチリルオキシ-4-ブロピルシクロヘキサ-2,5-ジエノンが製造された。融点50-51℃。

ブロピオン酸無水物を適当量のイソ酪酸無水物で置き換える以外は同様にして操作することにより2,6-ジブロモ-4-イソブチリルオキシ-4-ブロピルシクロヘキサ-2,5-ジエノンが得られた。融点74-75℃。

2,6-ジブロモ-4-ヒドロキシ-4-ブロピルシクロヘキサ-2,5-ジエノンを適当量の2,6-ジブロモ-4-ヒドロキシ-4-イソブ

ロビルシクロヘキサ-2,5-ジエノン(実施例15に記載のように製造された)で置き換える以外は同様にして操作することにより2,6-ジプロモ-4-イソプロビル-4-プロピオニルオキシシクロヘキサ-2,5-ジエノンが得られた。融点49-50°C。

2,6-ジプロモ-4-ヒドロキシ-4-プロビルシクロヘキサ-2,5-ジエノンを適当量の2,6-ジプロモ-4-ヒドロキシ-4-第3級ブチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン(実施例15に記載のように製造された)で置き換えるそしてその混合物を70°Cで24時間加熱する以外は同様にして操作することにより2,6-ジプロモ-4-プロピオニルオキシ-4-第3級ブチルシクロヘキサ-2,5-ジエノンが得られた。融点109-110°C。

2,6-ジプロモ-4-ヒドロキシ-4-プロビルシクロヘキサ-2,5-ジエノンを適当量の2,6-ジクロロ-4-ヒドロキシ-4-第3級ブチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン(実施例

15に記載のように製造された)で置き換えるそしてその混合物を70°Cで24時間加熱する以外は同様にして操作することにより2,6-ジクロロ-4-プロピオニルオキシ-4-第3級ブチルシクロヘキサ-2,5-ジエノンが得られた。融点100-102°C。

2,6-ジプロモ-4-ヒドロキシ-4-プロビルシクロヘキサ-2,5-ジエノンを適当量の2,6-ジプロモ-4-ヒドロキシ-4-第2級ブチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン(実施例15に記載のように製造された)で置き換えるそしてその混合物を100°Cで1時間加熱する以外は同様にして操作することにより2,6-ジプロモ-4-プロピオニルオキシ-4-第2級ブチルシクロヘキサ-2,5-ジエノンが得られた。融点66-68°C。

実施例23

2,6-ジクロロ-4-ヒドロキシ-4-プロビルシクロヘキサ-2,5-ジエノン(9.95g)(実施例14に記載のように製造された)、ビリ

シン(30ml)および酢酸無水物(30ml)の混合物を70°Cで24時間加熱した。溶液を真空中で蒸発乾固させそして残留物をジエチルエーテルに溶解した。エーテルを水、希塩酸、鉄和炭酸ナトリウム水溶液および再び水で洗浄し、炭酸ナトリウム上で乾燥させそして蒸発乾固させた。残留物を石油エーテル(60-80°C)から晶出させて4-アセトキシ-2,6-ジクロロ-4-プロビルシクロヘキサ-2,5-ジエノン(6.5g)を得た。融点70-71°C。

酢酸無水物を適当量のイソ酢酸無水物で置き換える以外は同様に操作することにより残留物の蒸留物2,6-ジクロロ-4-イソブチリルオキシ-4-プロビルシクロヘキサ-2,5-ジエノンが得られた。沸点128-130°C/0.1mmHg。

2,6-ジクロロ-4-ヒドロキシ-4-プロビルシクロヘキサ-2,5-ジエノンを適当量の2,6-ジプロモ-4-ヒドロキシ-4-第3級ブチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン(実施例15に記載のように製造された)で置き換える以

外は同様にして操作することにより4-アセトキシ-2,6-ジプロモ-4-第3級ブチルシクロヘキサ-2,5-ジエノンが得られた。融点107.5-108.5°C。

2,6-ジクロロ-4-ヒドロキシ-4-プロビルシクロヘキサ-2,5-ジエノンを適当量の2,6-ジクロロ-4-ヒドロキシ-4-第3級ブチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン(実施例15に記載のように製造された)で置き換える以外は同様にして操作することにより4-アセトキシ-2,6-ジクロロ-4-第3級ブチルシクロヘキサ-2,5-ジエノンが得られた。融点104-107°C。

2,6-ジクロロ-4-ヒドロキシ-4-プロビルシクロヘキサ-2,5-ジエノンを適当量の2,6-ジプロモ-4-ヒドロキシ-4-第2級ブチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン(実施例15に記載のように製造された)で置き換えるそして混合物を100°Cで1時間加熱する以外は同様にして操作することにより4-アセトキシ-

2,6-ジプロモ-4-第2級ブチルシクロヘキサ-2,5-ジエノンが得られた。融点 102-104°C。

2,6-ジクロロ-4-ヒドロキシ-4-ブロビルシクロヘキサ-2,5-ジエノンを適当量の2-ブロモ-6-クロロ-4-ヒドロキシ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン(実施例14に記載のように製造された)で置き換えるとしてその混合物を100°Cで2時間加熱する以外は同様にして操作することによりアセトニ-石油エーテル(沸点60-80°C)から晶出移4-アセトキシ-2-ブロモ-6-クロロ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノンが得られた。融点 85-88°C。

実施例24

2,6-ジプロモ-4-ヒドロキシ-4-第3級ブチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン(4.86g)(実施例15に記載のように製造された)、硫酸無水物(5ml)およびビリジン(12ml)の混合物を70°Cで24時間加熱し、ついで真空中に

おいて蒸発乾固させた。残留物をジエチルエーテル中に溶解し、エーテルを水、希塩酸、飽和炭酸ナトリウム水溶液および再び水で洗浄し、硫酸ナトリウム上で乾燥させそして蒸発乾固させた。残留物を石油エーテル(沸点60-80°C)から晶出させて2,6-ジプロモ-4-ブチリルオキシ-4-第3級ブチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン(2.9g)を得た。融点 84-85°C。

2,6-ジクロロ-4-ヒドロキシ-4-第3級ブチルシクロヘキサ-2,5-ジエノンを適当量の2,6-ジクロロ-4-ヒドロキシ-4-第3級ブチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン(実施例15に記載のように製造された)で置き換える以外は同様にして操作することにより残留物の蒸留後4-ブチリルオキシ-2,6-ジクロロ-4-第3級ブチルシクロヘキサ-2,5-ジエノンが得られた。沸点 130-135°C/0.2mmHg。

2,6-ジプロモ-4-ヒドロキシ-4-第3級ブチルシクロヘキサ-2,5-ジエノンを適当量の2,6-ジプロモ-4-ヒドロキシ-4-第

2級ブチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン(実施例15に記載のように製造された)で置き換えるとしてその混合物を100°Cで1時間加熱する以外は同様にして操作することにより残留物の蒸留後2,6-ジプロモ-4-ブチリルオキシ-4-第2級ブチルシクロヘキサ-2,5-ジエノンが得られた。沸点 225°C/0.1mmHg。

実施例25

2,6-ジプロモ-4-ヒドロキシ-4-イソブロビルシクロヘキサ-2,5-ジエノン(8.62g)(実施例15に記載のように製造された)、イソ硫酸無水物(30ml)およびビリジン(30ml)の混合物を100°Cで15時間加熱し、水中に注ぎそしてジエチルエーテルで抽出した。エーテル層を希塩酸、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液ついで水で洗浄し、硫酸マグネシウム上で乾燥させそして蒸発乾固させた。残留物を蒸留して石油エーテル(沸点40-60°C)から晶出させて2,6-ジプロモ-4-イソブチルオキシ-4-イソブロビルシクロヘキサ-2,5-ジエノンが得られた。沸点 138-140°C/0.1mmHg。

ン(7.18g)を得た。融点 42-44°C、沸点 137-140°C/0.03mmHg。

2,6-ジプロモ-4-ヒドロキシ-4-イソブロビルシクロヘキサ-2,5-ジエノンを適当量の2,6-ジクロロ-4-ヒドロキシ-4-イソブロビルシクロヘキサ-2,5-ジエノン(実施例15に記載のように製造された)で置き換えるとしてその混合物を70°Cで24時間加熱する以外は同様にして操作することにより残留物の蒸留後2,6-ジクロロ-4-イソブチルオキシ-4-イソブロビルシクロヘキサ-2,5-ジエノンが得られた。沸点 138-140°C/0.1mmHg。

2,6-ジプロモ-4-ヒドロキシ-4-イソブロビルシクロヘキサ-2,5-ジエノンを適当量の2,6-ジプロモ-4-ヒドロキシ-4-第3級ブチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン(実施例15に記載のように製造された)で置き換えるとしてその混合物を70°Cで24時間加熱する以外は同様にして操作することにより残留物を石油エーテル(沸点40-60°C)から晶出させた後

2,6-ジブロモ-4-イソブチリルオキシ-4-第3級ブチルシクロヘキサ-2,5-ジエノンが得られた。融点 79°C。

2,6-ジブロモ-4-ヒドロキシ-4-イソブロビルシクロヘキサ-2,5-ジエノンを適当量の2,6-ジクロロ-4-ヒドロキシ-4-第3級ブチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン(実施例15に記載のように製造された)で置き換えることにより残留物をアセトン-石油エーテル(沸点60-80°C)から晶出させた後2,6-ジクロロ-4-イソブチリルオキシ-4-第3級ブチルシクロヘキサ-2,5-ジエノンが得られた。融点 58-61°C。

2,6-ジブロモ-4-ヒドロキシ-4-イソブロビルシクロヘキサ-2,5-ジエノンを適当量の2,6-ジブロモ-4-ヒドロキシ-4-第2級ブチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン(実施例15に記載のように製造された)で置き換えることにより残留物を石油エーテル(沸点60-80°C)で磨碎し、沪過しそして汎液を蒸発乾固させついで蒸留して2,6-ジクロロ-4-(3-メチルブタノイルオキシ)-4-第3級ブチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン(1.55g)を得た。沸点 126-131°C/0.4mmHg。

の蒸留後2,6-ジブロモ-4-イソブチリルオキシ-4-第2級ブチルシクロヘキサ-2,5-ジエノンが得られた。融点 200-205°C/0.1mmHg。
実施例26

2,6-ジクロロ-4-ヒドロキシ-4-第3級ブチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン(2.53g)(実施例15に記載のように製造された)、ビリジン(12ml)および3-メチルブタン酸無水物(8.4g)の混合物を70°Cで24時間加熱し、ついで水中に注ぎそしてジエチルエーテルで抽出した。エーテル層を希塩酸、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液ついで水で洗浄し、硫酸マグネシウム上で乾燥させそして蒸発乾固させた。残留物を石油エーテル(沸点60-80°C)で磨碎し、沪過しそして汎液を蒸発乾固させついで蒸留して2,6-ジクロロ-4-(3-メチルブタノイルオキシ)-4-第3級ブチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン(1.55g)を得た。沸点 126-131°C/0.4mmHg。

実施例27

無水メタノール(200ml)中における2,6-ジブロモ-4-イソブロビルフェノール(14.7g)(参考例1に記載のように製造された)およびN-ブロモスクシンイミド(17.8g)の混合物を15時間還流加熱し、水中に注ぎそしてジエチルエーテルで抽出した。エーテル層を2N水酸化ナトリウム水溶液ついで水で洗浄し、硫酸マグネシウム上で乾燥させそして蒸発乾固させた。残留物を石油エーテル(沸点60-80°C)から晶出させて2,6-ジブロモ-4-イソブロビル-4-メトキシシクロヘキサ-2,5-ジエノン(4.1g)を得た。融点 115-117°C。

2,6-ジブロモ-4-イソブロビルフェノールを適当量の2,6-ジブロモ-4-エチルフェノール(参考例1に記載のように製造された)で置き換えることにより2,6-ジブロモ-4-エチル-4-メトキシシクロヘキサ-2,5-ジエノンが得られた。融点 74.5-75°C。

2,6-ジブロモ-4-イソブロビルフェノー

ルを適当量の2,6-ジブロモ-4-ブロビルフェノール(参考例1に記載のように製造された)で置き換えることにより、残留物の蒸留後2,6-ジブロモ-4-メトキシ-4-ブロビルシクロヘキサ-2,5-ジエノンが得られた。融点 130°C/0.1mmHg。

2,6-ジブロモ-4-イソブロビルフェノールを適当量の2,6-ジブロモ-4-第2級ブチルフェノール(参考例1に記載のように製造された)で置き換えることにより残留物の蒸留後2,6-ジブロモ-4-メトキシ-4-第2級ブチルシクロヘキサ-2,5-ジエノンが得られた。沸点 100°C/0.05mmHg。

2,6-ジブロモ-4-イソブロビルフェノールを適当量の2,6-ジブロモ-4-第3級ブチルフェノール(参考例1に記載のように製造された)で置き換えることにより残留物の蒸留後2,6-ジブロモ-4-メトキシ-4-第3級ブチルシクロヘキサ-2,5-ジエノンが得られた。沸点 120°C/0.1mmHg。

2,6-ジプロモ-4-イソプロビルフェノールを適当量の2,6-ジプロモ-4-ヘキシルフェノール(参考例1に記載のように製造された)で置き換える以外は同様にして操作することにより残留物の蒸留後2,6-ジプロモ-4-ヘキシル-4-メトキシシクロヘキサ-2,5-ジエノンが得られた。沸点120-124°C/0.2mmHg。

2,6-ジプロモ-4-イソプロビルフェノールを適当量の2,6-ジクロロ-4-クレゾール(参考製法2に記載のように製造された)で置き換える以外は同様にして操作することによりメタノールからの晶出後2,6-ジクロロ-4-メトキシ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノンが得られた。沸点162-163°C。

2,6-ジプロモ-4-イソプロビルフェノールを適当量の2,6-ジクロロ-4-エチルフェノール(参考例2に記載のように製造された)で置き換える以外は同様にして操作することにより2,6-ジクロロ-4-エチル-4-メトキシシクロヘキサ-2,5-ジエノンが得られた。

融点82-83°C。

2,6-ジプロモ-4-イソプロビルフェノールを適当量の2,6-ジクロロ-4-イソプロビルフェノール(参考例3に記載のように製造された)で置き換える以外は同様にして操作することにより2,6-ジクロロ-4-イソプロビル-4-メトキシシクロヘキサ-2,5-ジエノンが得られた。沸点94-96°C。

2,6-ジプロモ-4-イソプロビルフェノールを適当量の2,6-ジプロモ-4-クレゾール(参考製法1に記載のように製造された)で置き換えそして4-ブロモスクシニミドを適当量の4-クロロスクシニミドで置き換える以外は同様にして操作することにより2,6-ジプロモ-4-メトキシ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノンが得られた。沸点159°C。

2,6-ジプロモ-4-イソプロビルフェノールを適当量の2,6-ジクロモ-4-クレゾール(参考製法1に記載のように製造された)で置き換えそして4-ブロモスクシニミドを適当

量のビロリドン三臭化水素鉱塩で置き換える以外は同様にして操作することにより2,6-ジプロモ-4-メトキシ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノンが得られた。沸点158-160°C。

2,6-ジプロモ-4-イソプロビルフェノールを適当量の2-ブロモ-6-クロロ-4-メチルフェノール(参考例2に記載のように製造された)で置き換える以外は同様にして操作することにより2-ブロモ-6-クロロ-4-メトキシ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノンが得られた。沸点154-158°C。

実験例28

実験例13に記載のように製造された2,4,6-トリクロロ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン(0.5g)のメタノール(15ml)中ににおける溶解を15時間過剰下で加熱した。混合物を水中に注ぎ、得られた固体を浴過により除去しついでデシケーター中で乾燥させて2,6-ジクロロ-4-メトキシ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン(0.3g)を得た。沸点

157-160°C。実験例27に記載のように製造された2,6-ジクロロ-4-メトキシ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノンとの混合物において融点の降低は全くなかつた。

メタノールを適当量のエタノールで置き換える以外は同様にして操作することによりジエチルエーテルで水から抽出し、ついで硫酸マグネシウム上で乾燥させそして蒸発させた様に2,6-ジクロロ-4-エトキシ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノンが得られた。沸点63°C。

2,4,6-トリクロロ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノンを適当量の2,4,6-トリクロロ-4-イソプロビルシクロヘキサ-2,5-ジエノン(実験例13に記載のように製造された)で置き換える以外は同様にして操作することによりジエチルエーテルで水から抽出し、ついでエーテルを2リットル水酸化ナトリウム水浴槽そして水で洗浄し、硫酸ナトリウム上で乾燥させついで蒸発させ、残留物を石油エーテル(沸点60-80°C)で脱脂した後に2,6-ジクロロ-4-イ

ソブロビル-4-メトキシシクロヘキサ-2,5-ジエノン(1.3g)が得られた。融点83-94°C。

メタノールを適当量のインプロパノールで置き換える以外は同様にして操作することによりジエチルエーテルで水から抽出しついでエーテルを2N水酸化ナトリウム水溶液そして水で洗浄し、硫酸ナトリウム上で乾燥させついで蒸発させた後に2,6-ジクロロ-4-イソプロポキシ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノンが得られた。融点48-50°C、沸点60-70°C/0.08mmHg。

メタノールを適当量のブタノールで置き換える以外は同様にして操作することによりジエチルエーテルで水から抽出し、ついでエーテルを2N水酸化ナトリウム水溶液そして水で洗浄し、硫酸ナトリウム上で乾燥させそして蒸発させた後に2,6-ジクロロ-4-イソプロポキシ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノンが得られた。融点35-39°C、沸点87-95°C/0.08mmHg。

メタノールを適当量のイソブタノールで置き換える以外は同様にして操作することによりジエチルエーテルで水から抽出し、そのエーテルを2N水酸化ナトリウム水溶液ついで水で洗浄し、硫酸ナトリウム上で乾燥させそして蒸発させた後に2,6-ジクロロ-4-イソブトキシ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノンが得られた。融点52-57°C、沸点75-80°C/0.06mmHg。

メタノールを適当量の第2級ブタノールで置き換える以外は同様にして操作することによりジエチルエーテルで水から抽出し、そのエーテルを2N水酸化ナトリウム水溶液ついで水で洗浄し、硫酸ナトリウム上で乾燥させそして蒸発させた後に2,6-ジクロロ-4-メチル-4-異2級ブトキシシクロヘキサ-2,5-ジエノンが得られた。沸点70°C/0.04mmHg。

メタノールを適当量のエタノールで置き換えて2,4,6-トリクロロ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノンを適当量の2-ブロモ-4,6-ジクロロ-4-メチルシクロヘキサ-

2,5-ジエノン(実施例13に記載のように製造された)で置き換える以外は同様にして操作することによりジエチルエーテルで水から抽出し、そのエーテルを2N水酸化ナトリウム水溶液ついで水で洗浄し、硫酸ナトリウム上で乾燥させそして蒸発させ、ついでアセトン-石油エーテル(沸点60-80°C)から晶出させた後に2-ブロモ-6-クロロ-4-エトキシ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノンが得られた。融点82-84°C。

メタノールを適当量のヘキサンオールで置き換える以外は同様にして操作することによりジエチルエーテルで水から抽出し、そのエーテルを2N水酸化ナトリウム水溶液ついで水で洗浄し、硫酸ナトリウム上で乾燥させそして蒸発させて油状物を得、これを170°Cで蒸発してヘキサンオールを除去し、残留物を蒸留した後に2,6-ジクロロ-4-ヘキシルオキシ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノンを得た。沸点144°C/0.2mmHg。

実施例29

参考製法1に記載のように製造された2,6-ジブロモ-2-クレゾール(2.51g)のアセトニトリル(50ml)およびメタノール(50ml)中における溶液に過塩素酸ナトリウム1水化物(42.16g)を含有させ、これを平滑な白金陽極を使用して分離型セルの陰極室において電解しそしてアセトニトリルおよびメタノール中ににおける過塩素酸ナトリウム1水化物の陰極液中ににおいて平滑な白金陰極を含有する陰極室からイオン交換膜により分離させた。各電極面積は20cm²でありそして2電子反応をなすに必要とされる理論電荷の186mAが通過するまで500mAの電流が通された。陽極電解液を水で稀釈しそして有機溶剤を真空中において蒸発させた。沈殿を沪過により除去し、水洗しそしてメタノールから晶出させて2,6-ジブロモ-4-メトキシ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノンを得た。融点154-156°C。

生成物の赤外スペクトルは実施例10に記載の

ようによつて製造された2,6-ジブロモ-4-メトキシ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノンのそれと一致した。

特許出願人 メイ・アンド・ペイカー・リミテッド

代理人 弁理士 山 下 白

6.添付書類の目録

明 謝 書	/ 通
上 申 書 (後先権主張宣言)	/ 通
委任状及びその証文	各 / 通
被先権主張の為の第1回出願証明書 (併し 原明細書添付) 及びその証文 / 件	各 / 通 追完
翻 書 国 本	/ 通

7.前記以外の発明者

住所 イギリス国エセ克斯州ホーンチヤーチ・エマ ソンパーク・ブルックサイドノ 0番
氏名 エドガー・ウイリアム・バーホル